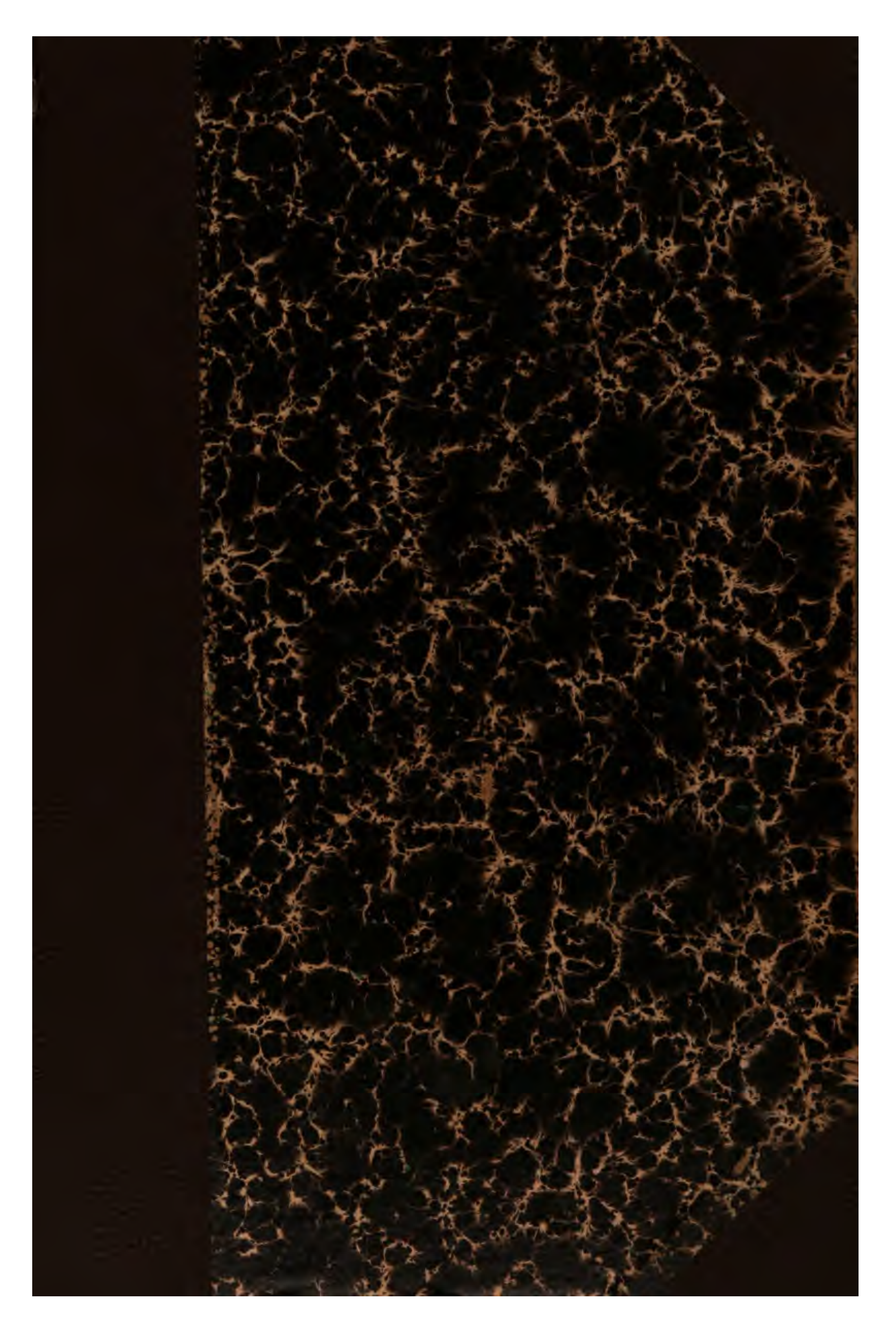
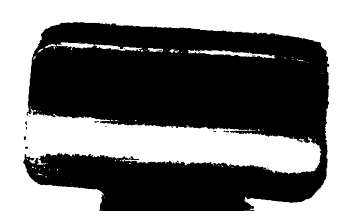










Grundriss

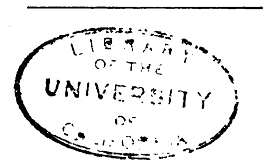
der

reinen und angewandten Elektrochemie

Von

P. Ferchland
Dr. phil.

Mit 59 Figuren im Text



Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1903

Vorwort.

Der vorliegende Grundriss ist zunächst für vorgeschrittenere Studierende der Chemie bestimmt. Das Maass an chemischen und physikalischen Kenntnissen, das ich voraussetze, dürfte im allgemeinen im vierten Semester naturwissenschaftlichen Studiums erreicht sein; was darüber hinaus zum Verständnis nötig ist, habe ich an passender Stelle eingeflochten. Insbesondere findet man die Theorie der Lösungen, die wichtigsten Sätze der Elektrodynamik und die elektrischen Messmethoden, soweit sie für die Elektrochemie von Bedeutung sind, eingehender als in den kurzen Lehrbüchern der Chemie und der Experimentalphysik behandelt. Nicht berücksichtigt habe ich die organische Chemie, von der ich mir keinen irgendwelchen Nutzen für mein Buch versprechen konnte.

Die Figuren sollen allein dem Zweck dienen, das Verständnis des Textes zu erleichtern. Sie sind deshalb rein schematisch und unter Weglassung alles Überflüssigen ausgeführt. Die Verlagsbuchhandlung hat für vorzügliche Reproduktion meiner Zeichnungen, wie überhaupt für tadellose Ausstattung des Buches in Bezug auf Druck und Papier Sorge getragen.

Halle a. S., den 6. Mai 1903.

P. Ferchland.



Inhalt.

Einleitung.

Erster Abschnitt.

Die elektrolytische Leitung.

1. Kapitel. Allgemeines über elektrolytische Leitung und Elektrolyse.

2. Kapitel. Die Gesetze von Faraday.

3. Kapitel. Die Überführungszahlen von Hittorf.

4. Kapitel. Widerstand und Leitfähigkeit.

5. Kapitel. Die Theorieen von Grotthus, Clausius und Arrhenius.

6. Kapitel. Beziehungen zwischen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, den Gasgesetzen und der neueren Theorie der Lösungen.

13. Kapitel. Das elektromotorische Verhalten der Nichtmetalle.

14. Kapitel. Die Polarisation.

Dritter Abschnitt.

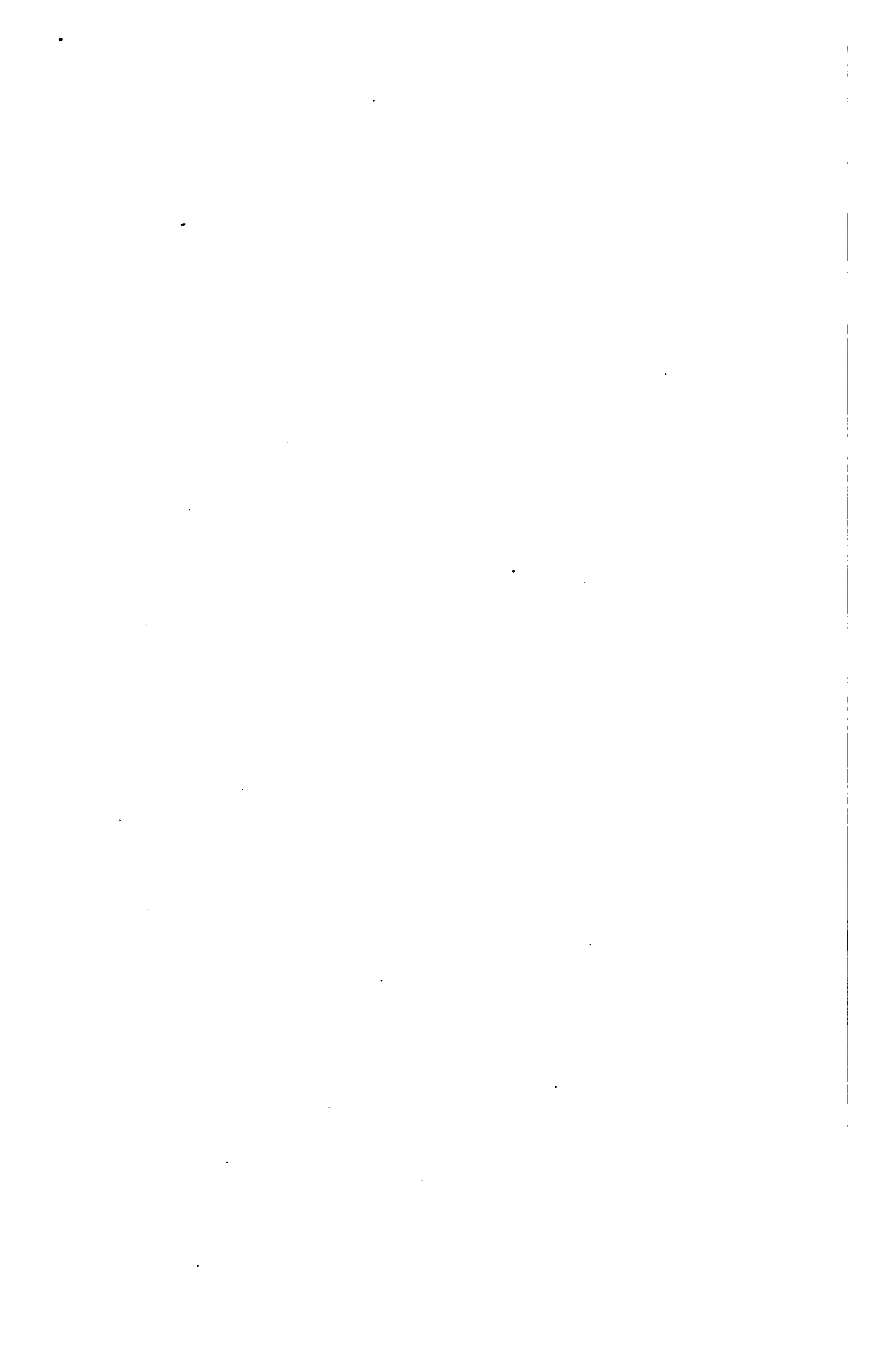
Spezielle und angewandte Elektrochemie.

15. Kapitel. Elektrothermische Prozesse.

16. Kapitel. Technische Elektrolyse.

17. Kapitel. Erzeugung von elektrischer Energie auf chemischem Wege.

Anhang.



Einleitung.

Definition. Die Elektrochemie ist die Lehre von den chemischen oder physikalisch-chemischen Erscheinungen, die mit elektrischen Erscheinungen verknüpft sind. Wenn der elektrische Strom durch eine Leitung von Platindraht fliesst, die an einer Stelle durch verdünnte Schwefelsäure unterbrochen ist, so entwickelt sich an dem einen Drahtende Wasserstoff, am andern Sauerstoff. Die Gasentwickelung hört auf, sobald der Strom unterbrochen wird, und beginnt wieder in dem Moment, in dem man den Strom einschaltet. Sie wird stärker, wenn man den Strom verstärkt, und schwächer, wenn man ihn abschwächt. Kehrt man den Strom um, so kehren sich auch die Orte um, an denen der Wasserstoff und der Sauerstoff sich entwickeln; kurz, der chemische Vorgang der Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff aus einer wässerigen Flüssigkeit steht hier mit der Erscheinung der elektrischen Strömung in untrennbarer Verbindung. Gleichzeitig geht noch etwas anderes in der Flüssigkeit vor sich: die Schwefelsäure ändert an den beiden Drahtenden ihre Konzentration, ein Vorgang, der in seiner Wirkung der Diffusion entgegengesetzt und wie diese als ein physikalisch-chemischer Prozess zu bezeichnen ist. Auch diese Erscheinung schliesst sich qualitativ und quantitativ eng der elektrischen an: beides, die Gasentwicklung und die Konzentrationsänderung, sind echt elektrochemische Vorgänge.

Wenn man ein fein gepulvertes Gemisch von gebranntem Kalk und Kohle der Wirkung des elektrischen Lichtbogens

aussetzt, so entweicht Kohlenoxyd und es bildet sich ein neuer Körper, das Calciumcarbid. Derselbe Prozess findet aber auch statt, wenn man zunächst den Lichtbogen erzeugt, hierauf den Strom abstellt und dann etwas von dem Kalk-Kohle-Gemisch auf die noch weissglühenden Kohlespitzen bringt, von denen der Lichtbogen ausgegangen war. Die Elektrizität spielt hier keine andere Rolle, als dass sie Wärme von einer Temperatur erzeugt, bei welcher die chemische Reaktion $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ mit praktisch ausreichender Geschwindigkeit verläuft. Der elektrische und der chemische Vorgang hängen nicht kausal zusammen und brauchen es auch zeitlich nicht zu tun; die nötige Temperatur könnte, wenn dies praktisch möglich wäre, auf irgend eine andere Weise, etwa durch Reibung erzeugt werden, ohne dass etwas Wesentliches an dem Prozess geändert würde. Die Carbidbildung ist also kein elektrochemischer Vorgang und besitzt für den Elektrochemiker nicht das geringste theoretische Interesse. Nur für den Techniker, der auf den theoretischen Zusammenhang der Erscheinungen nicht zu sehen braucht, gehört sie in die Elektrochemie, da Carbid bisher ohne Anwendung von Elektrizität nicht fabriziert werden kann. Wir werden mit Rücksicht hierauf den Carbidprozess und andere elektrothermische Verfahren in dem Kapitel „Angewandte Elektrochemie“ besprechen.

Der grössere Teil dieses Buches wird Erscheinungen der zuerst gekennzeichneten Art, die man unter dem nicht ganz zutreffenden Begriff der Elektrolyse zusammenfasst, gewidmet sein. Es sind dies diejenigen, die am besten und mit Erfolg studiert worden sind. Andere, wie die Bildung des Ozons durch stille elektrische Entladungen, harren noch der theoretischen Begründung. Ob den Kathoden- und den Becquerelstrahlen Erscheinungen zu Grunde liegen, die unter die elektrochemischen einzureihen wären, kann erst eine spätere Zukunft entscheiden.

Geschichtliches. Die ersten elektrochemischen Versuche sind mit Elektrisiermaschinen oder Leidener Flaschen angestellt

worden und konnten aus Gründen, die erst sehr viel später aufgefunden worden sind, nur geringe chemische Wirkungen zur Folge haben. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts fand der Pater Peccaria, dass Metalloxyde, wie Zink- oder Quecksilberoxyd, zwischen denen der elektrische Funke überspringt, zu Metall reduziert werden. 1775 entdeckte Priestley, dass die Funkenentladung Luft in eine Säure umwandelt, die er für Kohlensäure hielt, bis Cavendish kurz darauf nachwies, dass die entstandene Säure Alkalien in ein Gemisch von Nitraten und Nitriten verwandelt. Van Marum, der 1785 und 1786 mit der gewaltigen Teylerschen Elektrisiermaschine in Rotterdam experimentierte, liess die Entladungen durch eine Anzahl anderer Gase gehen und beobachtete die Zerlegung von Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff. Die erste wirkliche Elektrolyse scheinen Paets van Troostwyk und Deimann 1789 ausgeführt zu haben, indem sie Funken in einer Glasröhre durch Wasser schlagen liessen, wobei sich ein Strom von Knallgas entwickelte. Der grössere Teil dieses Gases wird allerdings durch die Wärmewirkung des Funkens erzeugt worden sein.

Eine neue Epoche in der Entwicklung der Elektrochemie begann mit der Auffindung einer neuen Art der Elektrizität durch Galvani 1791. Während dieser Gelehrte auf Grund physiologischer Versuche den Sitz des Galvanismus in den Muskel verlegte und A. v. Humboldt überhaupt die elektrische Natur der galvanischen Erscheinungen bestritt, sah Volta in der Berührung zweier ungleicher Metalle die Ursache des Auftretens elektrischer Ladungen in Leitern. Volta stellte 1795 die sogenannte Spannungsreihe der Metalle auf und Ritter zeigte drei Jahre später, dass diese Reihe mit der Aufeinanderfolge übereinstimmt, in der die Metalle einander aus ihren Salzen ausfällen. Erst die Erfindung der nach Volta benannten Säule (März 1800) gab die Möglichkeit, die galvanische Elektrizität in hinreichender Menge und mit genügender Spannung hervorzubringen, um ihre chemischen Wirkungen sichtbar

zu machen. Doch war es nicht Volta, sondern Nicholson und Carlisle, die in demselben Jahre die Säule zur Entwicklung von Knallgas aus Wasser zur Anwendung brachten. Dieselben Forscher beobachteten bereits, dass auch innerhalb der Säule chemische Prozesse sich abspielten, indem Wasserstoffgas entwickelt, Ätznatron abgeschieden und Zink oxydiert wurde.

In das nächste Jahrzehnt fallen Humphry Davys hervorragende Experimental-Untersuchungen, von denen die 1807 erfolgte Abscheidung von Kalium und Natrium aus den Ätzalkalien kein geringeres Aufsehen machte als die Erfindung der Voltaschen Säule. Die Weiterbildung der Theorie des Galvanismus wurde jedoch durch die verkehrten Anschauungen von Berzelius lange hintangehalten. Der Kontakttheorie Voltas setzte besonders De la Rive seit 1827 die Theorie der Voltaschen Kette entgegen, die den Ursprung der elektromotorischen Kraft ausschliesslich auf chemische Vorgänge zurückführte. Den grössten Fortschritt bedeutete in der nächsten Zeit die Entdeckung des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktionen durch Michael Faraday 1833. Hittorf klärte 1853 bis 1859 die ungleichen Konzentrationsänderungen an den Elektroden auf und schuf den Begriff der Überführungszahlen; Clausius legte 1857 den Grund zur Theorie der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius.

Die Einführung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie in die Naturwissenschaften brachte die Kontakttheorie endgültig zu Fall. Helmholtz lehrte 1847 die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elements aus der Wärmetönung des chemischen Prozesses berechnen und Thomson stellte 1851 die nach ihm benannte Regel auf, durch welche die Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Wärmetönung noch präziser zum Ausdruck kommt. Aber erst die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie und die Einführung des Begriffs der freien chemischen Energie durch Helmholtz 1882 ermöglichte die folgerichtige Anwendung des Energiegesetzes auf das Voltasche Problem.

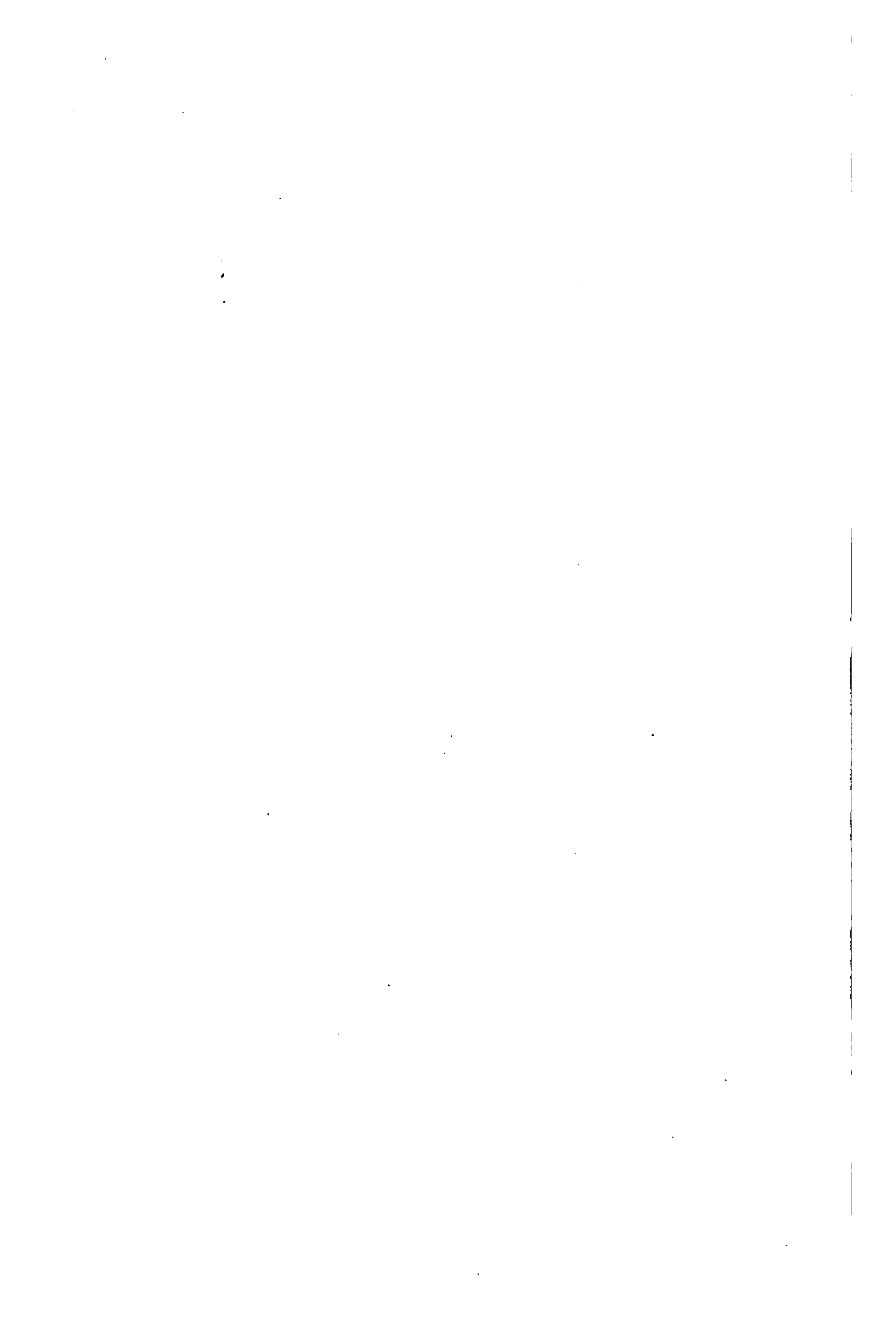
In ein ganz neues Stadium trat die Theorie der elektrolytischen Erscheinungen durch van't Hoffs osmotische Theorie der Lösungen, aus der Arrhenius und Ostwald 1887 für die Theorie der Leitung und Nernst 1888 für die der elektromotorischen Kräfte die Konsequenzen zogen.

Hand in Hand mit der Entwicklung der theoretischen Anschauungen ging die Vervollkommnung der Methoden und der Apparate. Einen gewaltigen Fortschritt für die Laboratoriumstechnik bedeutete die Erfindung der konstanten Ketten durch Daniell 1836, Grove 1842, Bunsen 1843 und des Bleiakkumulators durch Planté 1860. Unter den Methoden und Apparaten, die für die Messtechnik von universaler Bedeutung geworden sind, müssen die Kompensationsmethode von Poggendorf zur Messung elektromotorischer Kräfte (1841), die Widerstandsmessung mit Wechselstrom von F. Kohlrausch (1869) und das Normalelement von Latimer Clark (1878) hervorgehoben werden.



Erster Abschnitt.

Die elektrolytische Leitung.





Erstes Kapitel.

Allgemeines über Elektrolytische Leitung und Elektrolyse.

Leiter erster und zweiter Klasse. Obgleich es bisher an einer einheitlichen Theorie der Elektrizitätsleitung mangelt, so lassen sich doch die leitenden Stoffe ziemlich scharf in zwei Gruppen trennen, von denen man weiss, dass die sich inbezug auf den Mechanismus der Leitung wesentlich voneinander unterscheiden müssen. Die eine Gruppe umfasst die Metalle und einige wenige andere Körper wie Kohle in graphitischer Form und Bleisuperoxyd, in die andere gehört eine sehr viel grössere Zahl von Stoffen, die chemisch als Verbindungen, und zwar als Salze, Säuren oder Basen charakterisiert sind. Zu einer Definition der Leiter zweiter Klasse lässt sich indessen diese Charakteristik schlecht verwerten, da, wie man sieht, auch in der ersten Gruppe chemische Verbindungen vorkommen, und da die Chemie selbst um eine Definition von Salzen, Säuren und Basen verlegen ist. Die übliche Erklärung: „Leiter zweiter Klasse sind diejenigen, die beim Durchgang des Stromes zersetzt werden", macht die Voraussetzung, dass der zu definierende Leiter an zwei Stellen mit Leitern der andern Art zusammenstosse, sagt also nichts aus für den Fall, dass der fragliche Leiter für sich einen Stromkreis bildet. Diese Bedingung ist aber leicht zu erfüllen, z. B. wenn ein Ring aus Glasrohr mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und in diesem Kreise etwa durch Hineinstossen eines Magnets eine elektromotorische Kraft induziert wird. Wie man jetzt zuverlässig weiss, wird durch

den so entstehenden Stromstoss weder Schwefelsäure noch Wasser zersetzt, und doch kommt der Strom in dem Schwefelsäurering zweifellos auf ganz andere Weise zustande, als er in einem Metallring vom selben Durchmesser und vom gleichen Leitungswiderstand zustande kommen würde. Im übrigen berücksichtigt die übliche Definition nicht, dass, wenn in einem Stromkreis Leiter erster Klasse und Salzlösungen zusammenstossen, beim Stromdurchgang häufig auch die ersteren „zersetzt“ werden; so wird das obengenannte Bleisuperoxyd, wenn es den Austritt eines Stromes aus einer Salzlösung vermittelt, zu Blei reduziert.

Ionen. Als wesentlich für die Leiter zweiter Klasse ergibt sich, dass in ihnen zwei unter sich verschiedene Arten von kleinsten Teilchen vorhanden sind, die unter dem Einfluss einer stromerzeugenden Kraft nach entgegengesetzten Richtungen in Bewegung geraten. Faraday hat diese Teilchen als Ionen[1]) bezeichnet, und zwar als Kationen die in der Richtung des positiven Stromes, als Anionen die in umgekehrter Richtung wandernden. Fig. 1 veranschaulicht den Fall, dass der Leiter in sich selbst zurückkehrt; die Punkte mögen die Kationen, die Kreise die Anionen bedeuten, und der Pfeil gebe die Richtung des positiven Stromes an.

Man sieht ohne weiteres, dass durch die Ionenwanderung die Zusammensetzung des Leiters keine Änderung erleidet, da jedes Ion, das seinen Ort verlässt, alsbald durch ein anderes ersetzt wird. Fig. 2 *a* und *b* zeigt einen gestreckten, auf beiden Seiten durch Metallstücke *A* und *K* begrenzten Leiter. Man nennt dann *A* und *K* die Elektroden, und zwar, wenn der Pfeil wiederum die Stromrichtung angibt, *A* die Anode, *K* die Kathode des Stromes. Denkt man sich den Leiter durch Schnitte parallel zu den Elektroden in Schichten von gleicher Stärke

---

1) Von *ἰών* gehend. Ionen ist schlechtes Griechisch, da der Plural *ἰόντες* lautet.

zerlegt und in Fig. 2*a* die Kationen um den Durchmesser einer Schicht nach rechts, die Anionen um ebensoviel nach links

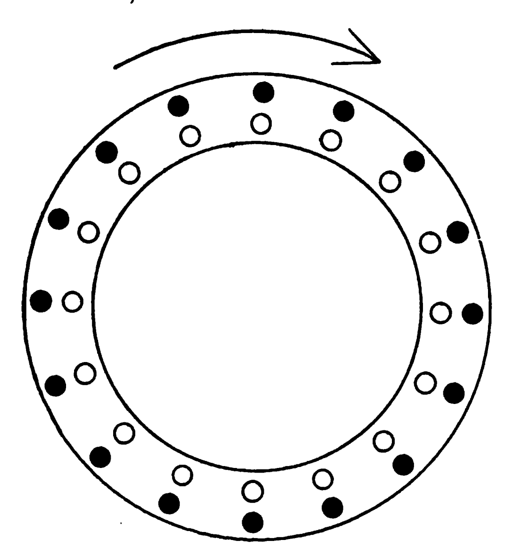


Fig. 1.

verschoben, so entsteht die in Fig. 2*b* gezeichnete Gruppierung. Die Kathodenschicht enthält nur noch Kationen, die Anoden-

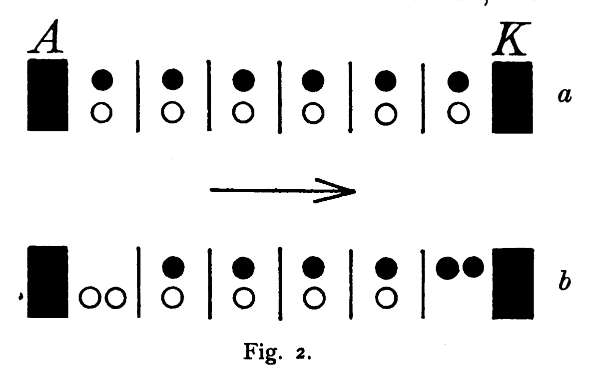


Fig. 2.

schicht nur Anionen, während sämtliche dazwischenliegenden Schichten unverändert erscheinen. Wären Kationen und Anionen

getrennt existenzfähig, so würden sie sich also, die einen an der Kathode, die andern an der Anode anhäufen; sind sie es nicht, so muss jedenfalls eine Anhäufung des Stoffes, aus dem sie bestehen, an den Elektroden stattfinden. Die Untersuchung des Leiters in nächster Nähe der Elektroden wird daher in erster Linie geeignet sein, Aufschluss über die Natur der Ionen und den quantitativen Verlauf der Ionenwanderung zu geben.

Am einfachsten für die Betrachtung liegen die Verhältnisse bei den Halogensäuren und den Halogenmetallen, die unter den Leitern zweiter Klasse die am wenigsten kompliziert zusammengesetzten sind. Leitet man den Strom mittels Kohleelektroden durch starke wässerige Salzsäure, so entweicht an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode Chlorgas, und zwar gleiche Volumina, wenn durch Erhitzen der Flüssigkeit bis zu ihrem Siedepunkt die Auflösung von Chlor vermieden wird. Geschmolzenes Chlorsilber liefert an der Kathode Silber und an der Anode Chlor in demselben Gewichtsverhältnis, in welchem diese Elemente zu Chlorsilber zusammentreten, und ganz allgemein bildet sich beim Durchgang des Stromes durch wässerige Halogensäuren und geschmolzene Halogenmetalle an der Kathode Wasserstoff oder Metall, an der Anode Halogen. Über die Ionen des geschmolzenen Chlorsilbers kann ein Zweifel kaum bestehen. Denkt man sich wiederum die Schmelze (siehe Fig. 3 I bis V) zwischen den Elektroden in Schichten zerlegt, deren jede 2 Moleküle Chlorsilber enthält (I), und hierauf aus der Kathodenschicht 2 Atome Silber, aus der Anodenschicht 2 Atome Chlor entfernt (II), so würde die Folge sein, dass in der Kathodenschicht 2 Atome Chlor, in der Anodenschicht 2 Atome Silber zurückblieben. Da aber die Analyse beweist, dass in jedem wägbaren Teile der Schmelze auch nach dem Stromdurchgang Chlor und Silber genau in demselben Gewichtsverhältnis wie im Chlorsilber vorhanden sind, so muss entweder eine Verschiebung von Silberatomen nach der Kathode oder von Chloratomen nach der Anode oder beides gleichzeitig eingetreten, mit anderen Worten Ag und Cl müssen die Ionen

sein. Die Schemata III, IV und V zeigen den Erfolg, nachdem eine dieser drei Möglichkeiten eingetreten ist.

A → K
I |Ag Ag|Ag Ag|Ag Ag|Ag Ag|
|Cl Cl|Cl Cl|Cl Cl|Cl Cl|

A → K
II |Ag Ag|Ag Ag|Ag Ag| |
| |Cl Cl|Cl Cl|Cl Cl|

A → K
III | |Ag Ag|Ag Ag|Ag Ag|
| |Cl Cl|Cl Cl|Cl Cl|

A → K
IV |Ag Ag|Ag Ag|Ag Ag| |
|Cl Cl|Cl Cl|Cl Cl| |

A → K
V |Ag |Ag Ag|Ag Ag|Ag |
| Cl|Cl Cl|Cl Cl|Cl |

Fig. 3.

Wie zuerst Hittorf durch systematische Versuche, auf die später näher eingegangen wird, bewiesen hat, findet gleich zeitig Wanderung der Kationen und der Anionen statt, jedoch in der Regel in einem anderen Verhältnis, als im Schema V der Fig. 3 angenommen ist. Der Einfachheit der Darstellung halber soll aber überall, wo dies Verhältnis das Resultat nicht prinzipiell beeinflusst, die Voraussetzung gemacht werden, dass entsprechend dem Schema V in gleichen Zeiten äquivalente Mengen Kationen und Anionen durch jeden Leiterquerschnitt gehen.

Elektrolyse. Es ist bisher der Ausdruck Elektrolyse vermieden worden, weil diese ohne die wenn auch primitiven Vorstellungen von dem Zustandekommen der Stromleitung in sogenannten Elektrolyten, wie sie auf den ersten Seiten dieses Kapitels entwickelt wurden, ein recht unklarer Begriff bleiben würde; auf Grund der Schemata der Fig. 3 lässt sich der Vorgang bei der Elektrolyse von Chlorsilber bereits einigermaassen bestimmt beschreiben. Die Verschiebung der Ionen würde, wie Fig. 2b deutlich zeigt, zu einem Überschuss von Kationen an der Kathode, von Anionen an der Anode führen; die Entfernung von Silber an der Kathode, von Chlor an der Anode aus der Schmelze heraus hätte einen Mangel von Silberionen

an der Kathode, von Chlorionen an der Anode zur Folge. Beide Vorgänge gleichen sich aus, und da die Erfahrung beweist, dass dieser Ausgleich vollständig ist, so ergibt sich, dass nach einem Naturgesetz ein analytisch messbarer Überschuss der einen Ionenart über die andere unmöglich ist. Welcher von den beiden Vorgängen die Ursache und welcher die Wirkung bedeutet, kann zunächst unerörtert bleiben.

Die chemische Analogie zwischen Chlorsilber und Chlorwasserstoff legt es nahe, in wässeriger Salzsäure Kationen des Wasserstoffs und Anionen des Chlors anzunehmen. Aber wenn auch diese Annahme weiterhin durch die Tatsache gestützt wird, dass bei der Elektrolyse der Salzsäure Chlor und Wasserstoff zu gleichen Raumteilen entwickelt werden, so kann sie aus einem anderen Grunde damit noch nicht als erwiesen gelten. Bei einer gewissen Verdünnung der Säure entwickelt sich nämlich nicht reines Chlor, sondern ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff an der (nicht oxydierbaren) Anode, und zwar wird der Sauerstoffgehalt desto grösser, je verdünnter die angewendete Säure ist. Dies beweist entweder, dass an der Wanderung noch andere als Chloranionen beteiligt sind, oder dass auch etwas anderes als die wandernden Ionen an den Elektroden abgeschieden werden kann. Es beweist also die Entwicklung von Sauerstoff nichts für die Annahme von Sauerstoff- oder sauerstoffhaltigen Ionen, wie andererseits die Entwicklung von reinem Chlor aus konzentrierter Säure noch nicht die Existenz von anderen als Chloranionen ausschliesst. Ehe eine streng gültige Methode zur Ermittlung der Ionen — wir verdanken diese Hittorf — aufgezeigt werden kann, sollen schon der Analogie mit dem Chlorsilber zuliebe Chlor und Wasserstoff als die einzigen Ionen der wässerigen Salzsäure angesehen werden. Der Vorgang an der Anode erklärt sich dann folgendermaassen: Aus der Anodenschicht (I) wandert ein Wasserstoffion aus, ein Chlorion wandert ein (II). Es kann nun entweder Cl_2 oder O frei werden; im letzteren Falle enthält der betrachtete Raum wieder 2HCl (III):

	I		II		III
A	H	A		A	
	Cl		Cl Cl		Cl Cl
	H H		H H		H H
	O		O		

Anders als die Chloride verhalten sich die Sauerstoffsäuren und ihre Salze. Ein typisches Beispiel ist die verdünnte Schwefelsäure, die an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff liefert, und zwar in demselben Verhältnis, in dem beide Gase zu Wasser zusammentreten; die übrigen Säuren zeigen nur dann ein anderes Verhalten, wenn sie selbst reduzierbar oder oxydierbar sind. So wird nicht sehr verdünnte Salpetersäure am negativen Pol zu niederen Oxyden des Stickstoffs und selbst zu Ammoniak reduziert, während Mangansäure am positiven Pol zu Übermangansäure oxydiert wird.

Die Salze der Wasser nicht zersetzenden Metalle scheiden in wässeriger Lösung an der Kathode das Metall, in der Regel schön kristallinisch ab, während am positiven Pol die äquivalente Menge Sauerstoff entweicht, wobei wieder vorausgesetzt werden muss, dass nicht der Übergang in eine niedere oder höhere Oxydationsstufe an die Stelle der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung tritt. Beispielsweise wird aus Lösungen von Bleinitrat an der Anode kein Sauerstoff frei, dagegen Bleisuperoxyd in einer Menge abgeschieden, die der Menge des am anderen Pol gefällten Bleies genau äquivalent ist.

Entstehung von Säure und Alkali. Wenn aus einer neutralen Salzlösung Metall und Sauerstoff in äquivalenter Menge entfernt werden, so muss in der Lösung nach der Gleichung $\overset{I}{M}_2SO_4 + H_2O - M_2O = H_2SO_4$ die äquivalente Menge Säure auftreten. Elektrolysiert man eine Kupfersulfatlösung, die 159,50 g wasserfreien Kupfervitriol enthält, bis sämtliches Kupfer ausgefallen ist, so bleibt eine Lösung von 98,08 g Schwefelsäure zurück. Diese Säure wird zum Schluss in der ganzen Flüssigkeit verteilt sein, sie entsteht aber ausschliesslich an der Anode,

wie sich leicht zeigen lässt, wenn man die Elektroden durch ein poröses Diaphragma trennt. Es zeigt sich dann weiter, dass im Anodenraum nicht nur der Kupfergehalt ab-, sondern auch der SO_4-Gehalt zunimmt; im Kathodenraum nimmt der Kupfer- und selbstverständlich auch der SO_4-Gehalt ab. Danach müssen Cu und SO_4 die Ionen des gelösten Kupfersulfats sein, und der Vorgang stellt sich schematisch dar wie folgt:

I

A					K
	Cu Cu			Cu Cu	
	SO_4 SO_4	Cu	Cu		
	H_2 H_2	SO_4	SO_4	SO_4 SO_4	
	O O				

Vor der Elektrolyse.

II

A					K
	Cu Cu				
	SO_4 SO_4	Cu	Cu	SO_4 SO_4	
	H_2 H_2	SO_4	SO_4		

Nach Abscheidung von 2O und 2Cu.

III

A					K
	Cu SO_4			Cu	
	SO_4 SO_4	Cu	Cu	SO_4	
	H_2 H_2	SO_4	SO_4		

Wanderung von $1\,\underrightarrow{Cu}$ und $1\,\underleftarrow{SO_4}$.

Dementsprechend werden wir in den sauerstoffhaltigen Säuren Wasserstoffkationen und die Anionen SO_4, NO_3, ClO_3, CrO_4 usw. anzunehmen haben.

Die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden werden auch aus den neutralen Lösungen ihrer Salze durch den Strom nicht gefällt: an der Kathode entwickelt sich, falls Reduktionswirkungen ausgeschlossen sind, Wasserstoff. Handelt es sich um Chloride, die ja an der Anode Chlor liefern, so werden demnach der Lösung Chlor und Wasserstoff, d. h. die Elemente der Salzsäure entzogen, gemäss der Gleichung:

$$\overset{I}{M}Cl,\ H_2O\ -H\ -Cl = \overset{I}{M}OH.$$

Die Elektrolyse leistet hier eine sehr nutzbringende Arbeit, indem sie erlaubt, so geringwertige Mineralien wie Kochsalz und Wasser in einer einzigen Operation in drei ungleich wertvollere Stoffe: Wasserstoff, Chlor und Ätznatron zu spalten.

In der Tat hat sich auf Grund dieser einfachen Reaktion eine der grössten chemischen Industrieen der Welt entwickelt.

Elektrolyse der Alkalisalze. Von grosser Bedeutung für die Auffassung elektrolytischer Vorgänge ist das Verhalten der sauerstoffhaltigen Alkalisalze, speziell der Sulfate geworden. Leitet man den Strom durch neutrale Kaliumsulfatlösungen, so entwickelt sich 1 Volum Wasserstoff am negativen, $^1/_2$ Volum Sauerstoff am positiven Pol. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit an der Kathode alkalisch, an der Anode sauer. Nach dem Umrühren ist die Lösung wieder neutral, da ja nur die Elemente des Wassers entwichen sind. Die Erklärung dieser Erscheinungen bietet jetzt keine Schwierigkeit mehr: im Kathodenraum entweicht Wasserstoff, SO_4-Ion wandert aus, Kaliumionen ein; im Anodenraum entsteht die Säure genau analog, wie dies bei der Elektrolyse des Kupfersulfats beschrieben wurde. Sind 4 Atome Wasserstoff entwickelt, so haben sich 4 Moleküle KOH gebildet:

I		II		III	
HOH	Kath.	HO	Kath.	HOK	Kath.
HOH		HO		HOK	
SO_4 K		SO_4 K		K	
K		K		K	
HOH		HO		HO	
HOH		HO		HO	
Vor der Elektrolyse.		Nach Entwicklung von 4H.		Wanderung von 2K und $1SO_4$. → ←	

Die ältere Chemie fasste bekanntlich die Säuren als Oxyde und die Salze als Verbindungen von Säure und Metalloxyd (Basis) auf. Kaliumsulfat war in diesem Sinne schwefelsaures Kali $K_2O.SO_3$, das der Strom in Kali und Schwefelsäure zerlegte. Daneben musste eine gleichzeitige Zerlegung des Wassers angenommen werden, was einem sogleich zu entwickelnden elektrolytischen Grundgesetz widerspricht.

Zweites Kapitel.

Die Gesetze von Faraday.

Erstes Gesetz von Faraday. Elektrolytische Prozesse, wie die im vorigen Kapitel behandelten, sind mit chemischen Veränderungen verknüpft, die erfahrungsmässig nur unter Zufuhr von erheblichen Energiemengen zu stande kommen. A priori lässt sich nicht sagen, dass diese Energiezufuhr auf Kosten der von aussen zugeführten elektrischen Energie geschehen müsse; denn es ist denkbar und ein solcher Fall ist tatsächlich aufgefunden worden, dass der Wärmevorrat des Elektrolyten selbst oder der seiner Umgebung sich in elektrische Energie umsetzt und dabei ein energieverzehrender chemischer Prozess stattfindet. Sobald aber eine Elektrolyse ohne Abkühlung des Elektrolyten und ohne Aufnahme von Wärme aus der Umgebung vor sich geht, muss allerdings der Energieunterschied des chemischen Systems vor und nach der Elektrolyse durch Verbrauch der entsprechenden Menge elektrischer Energie ausgeglichen werden. Nun wird elektrische Energie, wenn man sich des konventionellen elektromagnetischen Maasssystems bedient, in Voltamperesekunden gemessen, d. h. die konsumierte Energie ist abhängig von drei Faktoren, der Spannung, die man in Volt, der Stromstärke, die man in Ampere, und der Zeit, die man in Sekunden misst. Bei der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme, in einem Leiter erster Klasse, entsteht immer dieselbe Menge Wärmeenergie, wenn das Produkt aus Spannung, Stromstärke und Zeit dasselbe bleibt, nämlich 0,239 g-Kalorieen, wenn dieses Produkt gleich 1 ist. Bei einer Stromstärke von 100000 Ampere und einer Spannung von 1 Volt an den Klemmen des Leiters werden in diesem daher in einer Sekunde 23900 g-Kalorieen frei. Dasselbe erreicht man in einer Sekunde mit 50 Volt und 2000 Ampere; und wenn 23900 g-Kalorieen in 10 Sekunden entstehen sollen, so muss bei 50 Volt Spannung die Stromstärke 200 Ampere sein; immer entstehen

23900 Kalorieen, wenn das Produkt aus Stromstärke, gemessen in Ampere, Spannung, gemessen in Volt, und Zeit, gemessen in Sekunden, gleich 100000 ist.

Bei der Elektrolyse handelt es sich um Verwandlung von elektrischer in chemische Energie (und umgekehrt, wie später gezeigt werden wird), und es entsteht die Frage, ob auch hier, wie bei der Umwandlung von elektrischer in Wärmeenergie, der Effekt von der Grösse der einzelnen Faktoren in dem Produkt Spannung $\times$ Stromstärke $\times$ Zeit unabhängig ist. Die Antwort darauf gibt das erste elektrolytische Gesetz von Faraday, welches aussagt, dass die Menge eines an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffes bereits durch das Produkt aus Stromstärke und Zeit bestimmt und diesem einfach proportional sei. Wenn also ein Strom von 96540 Ampere in der Sekunde 1,01 g Wasserstoff (und 8 g Sauerstoff) entwickelt, so entstehen bei der Stromstärke 48270 Ampere in 2 Sekunden dieselben Mengen Wasserstoff (und Sauerstoff), in einer Sekunde genau die Hälfte, in 4 Sekunden die doppelten Mengen u. s. f. Allgemein sind 96540 Amperesekunden nötig, um 1,01 g Wasserstoff und 8 g Sauerstoff zu entwickeln, gleichgültig, wie stark der Strom gespannt ist. Wieviel Voltamperesekunden aufgewendet werden müssen, um die angegebenen Mengen Knallgas zu erzeugen, darüber sagt das Faradaysche Gesetz nichts aus; denn wie gross auch das Produkt aus Stromstärke und Zeit sein möge, die Grösse der vom Strom geleisteten Arbeit kann je nach der Grösse der Spannung jeden Wert zwischen 0 und ∞ annehmen.

Das Gesetz von Faraday gilt für jeden elektrolytischen Prozess, wenn der Nachweis auch selten so leicht zu erbringen ist, wie im Falle der sogenannten Wasserzersetzung. Denn es gibt wenig Stoffe, die sich elektrolytisch abscheiden lassen, ohne gleich darauf mit dem Rest des Elektrolyten, mit dem Lösungwasser oder mit dem Material der Elektroden chemische Umsetzungen zu erleiden. Andererseits lässt sich der experimentelle Nachweis der vom Gesetz verlangten Proportionalität

für einige Elektrolyte mit solcher Schärfe führen, dass umgekehrt der elektrolytische Vorgang dazu dienen kann, das Produkt aus Stromstärke und Zeit zu messen und aus diesem durch Division mit der gleichfalls gemessenen Zeit die Stromstärke zu berechnen.

Elektrolytische Stromstärkemessung. Die Definition der Stromstärke beruht bekanntlich auf dem Gesetz von Biot-Savart, wonach ein stromdurchflossener Draht auf einen Magnetpol von bestimmter Stärke in einer bestimmten Entfernung mit einer Kraft wirkt, die der Stromstärke und der Länge des Drahtes proportional ist. Misst man alle Grössen im c-g-s-System, so erhält man die Stromstärke in absoluten elektromagnetischen Einheiten, die zehnmal grösser sind als das Ampere. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass diese komplizierte Art der Stromstärkemessung sich als Laboratoriumsmethode durchaus nicht eignet. Ist aber für einen bestimmten leicht mess- oder wägbaren Stoff das Verhältnis, in welchem die elektrolytisch abgeschiedene Menge zu dem Produkt aus Stromstärke und Zeit steht, einmal bestimmt, so ist die Stromstärkemessung auf Operationen zurückgeführt, die sich mit einfachen Mitteln und doch mit ausserordentlicher Genauigkeit ausführen lassen. Die Instrumente, die diesem Zweck dienen, werden als Voltameter bezeichnet.

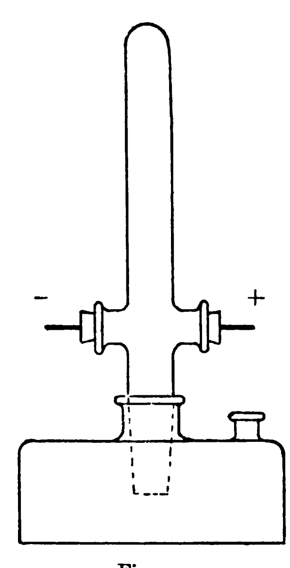


Fig. 3.

Das Knallgasvoltameter (s. Fig. 3) ist nicht der genaueste, aber der bequemste derartige Apparat. Ein einerseits geschlossenes graduiertes Glasrohr taucht mit der Öffnung nach unten in ein zweifach tubuliertes Gefäss mit 10 prozentiger Schwefelsäure. Durch seitliche Tuben sind, mittels Gummistopfen gedichtet,

die Elektroden, Platinbleche von je 5 bis 15 cm² Fläche, eingeführt. Vor dem Gebrauch wird das Rohr durch Umkehren des ganzen Apparates, dessen offener Tubus dabei zu verschliessen ist, mit der Säure gefüllt. Für die Berechnung ist zu berücksichtigen, dass 1,01 g Wasserstoff einen Raum von 11216 cm³, und 8 g Sauerstoff einen solchen von 5597 cm³ einnehmen, dass also (s. S. 19) 96540 Amperesekunden 16813 cm³ und eine Amperesekunde 0,17415 cm³ Knallgas entwickeln. Jedes cm³ Knallgas, trocken und bei 760 mm Druck gemessen, bedeutet daher 5,742 Amperesekunden. Ist das abgelesene Volum V cm³, die Temperatur des Gases t^0, der Barometerstand b, die Niveaudifferenz der Säure innen und aussen, beides in Millimetern gemessen, h, die Tension des Wasserdampfes über 10prozentiger Schwefelsäure bei der Temperatur t p mm Quecksilber, so ist unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Quecksilber 12,7mal dichter als 10prozentige Schwefelsäure ist, das auf 0° und 760 mm korrigierte Volum

$$(1) \qquad V_0 = V \cdot \frac{b - \frac{h}{12,7} - p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{273} t}.$$

Durch Multiplikation mit 5,742 erhält man Amperesekunden und durch Division mit der Zeit τ die Stromstärke i in Ampere, so dass

$$(2) \qquad i = \frac{5,742}{\tau} \cdot V \cdot \frac{b - \frac{h}{12,7} - p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{273} t}.$$

Um Stromstärken von einigen Ampere stundenlang zu messen, würde man mehrere Liter Gas aufzufangen haben, deren Messung nicht sehr bequem sein würde. In diesem Fall ist es vorzuziehen, ein Metall niederzuschlagen.

Die genauesten Resultate werden mit dem Silbervoltameter erhalten. Als Elektrolyt dient eine 15- bis 20prozentige Lösung von reinstem Silbernitrat, als Kathode eine Schale oder

ein Tiegel aus Platin, als Anode ein Stab aus Feinsilber. An einer Platinanode würde sich, wie schon erläutert worden ist, Sauerstoff entwickeln und die äquivalente Menge Salpetersäure sich ansammeln, indem die einwandernden und die von den auswandernden Silberionen zurückgelassenen NO_3-Ionen Sauerstoff aus dem Lösungswasser verdrängen. An der Silberanode ist der Vorgang einfach der, dass die verfügbar werdenden NO_3-Ionen das Silber zwingen, eine gleiche Anzahl Silberionen in Lösung gehen zu lassen. Es ist nötig, die Anode in Fliesspapier zu hüllen oder ein Glasschälchen darunter aufzuhängen, um zu verhüten, dass abfallende Teilchen auf den Silberniederschlag gelangen. Die Stromdichte, d. h. das Verhältnis der Stromstärke zu der wirksamen Elektrodenfläche, soll an der Kathode nicht grösser als $^1/_{50}$ Ampere pro cm^2 sein, da sonst die Silberkristalle leicht bis zur Anode wachsen oder doch beim Auswaschen abbrechen können. Nach dem Ausgiessen der Lösung wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, so lange dieses noch Silbernitrat aufnimmt, dann 10 Minuten mit heissem Wasser ausgelaugt und endlich wieder mit kaltem Wasser gespült. Diese Vorschriften müssen genau innegehalten werden, da Silber in heissem Wasser merklich löslich ist; bei sorgfältigem Arbeiten betragen die Versuchsfehler nur einige Hundertstel Prozent. Das deutsche Reichsgesetz über die elektrischen Maasseinheiten vom 1. Juni 1898 setzt als Einheit der Stromstärke (Ampere) die Stärke des unveränderlichen Stromes fest, der in der Sekunde 1,118 mg Silber niederschlägt.

Bei sehr schwachen Strömen — von 0,001 Ampere an abwärts — versagt das Silbernitratvoltameter wegen der Schwierigkeit der Wägung so kleiner Silberkriställchen. Wie Nernst und Farup neuerdings gezeigt haben, kann die Silbernitratlösung durch eine Lösung ersetzt werden, die 100 g Silbernitrat und 150 g Cyankalium im Liter enthält, wenn der Zutritt von Luft (Sauerstoff) zur Kathode ausgeschlossen wird. Das Silber fällt dann dicht und festhaftend aus und kann leicht gewogen werden.

Für technische und für solche Laboratoriumsuntersuchungen, für die keine grössere Genauigkeit als etwa 0,5 Prozent beansprucht wird, genügt das Kupfervoltameter, ein parallelepipedisches Gefäss, in welchem zwischen Elektroden von Kupferblech eine 20prozentige Lösung von kristallisiertem Kupfersulfat elektrolysiert wird. Die Stromdichte soll unter $^1/_{25}$ Ampere pro cm^2 betragen, darf aber auch nicht viel geringer sein, da sich sonst eine Auflösung von Kupfer an der Kathode bemerkbar macht. 1 Ampere scheidet aus Kupfersulfatlösung in der Sekunde 0,3294 mg Kupfer ab.

Zweites Gesetz von Faraday. Vergleicht man die Stoffmengen, die aus verschiedenen Elektrolyten durch gleich starke Ströme in gleichen Zeiten, oder — was nach dem ersten Faradayschen Gesetz dasselbe ist — durch die gleiche Anzahl Amperesekunden abgeschieden werden, so ergibt sich eine zweite merkwürdige Gesetzmässigkeit. Ein Ampere scheidet in der Sekunde 1,118 mg Silber, 0,3294 mg Kupfer, 0,05797 cm^3 = 0,08287 mg Sauerstoff und 0,11618 cm^3 = 0,010462 mg Wasserstoff ab. Die Zahlen 1,118, 0,3294, 0,082862 und 0,11618 stehen zueinander im Verhältnis von 107,93 : 31,8 : 8 : 1,01; diese Zahlen sind aber das, was die Chemie als Äquivalentgewichte der Elemente Silber, Kupfer, Sauerstoff und Wasserstoff bezeichnet, womit unter anderem ausgedrückt wird, dass je 8 g Sauerstoff mit 107,93 g Silber Silberoxyd, mit 31,8 g Kupfer Kupferoxyd und mit 1,01 g Wasserstoff Wasser bilden. Da die oben an vier Elementen nachgewiesene Gesetzmässigkeit für alle anderen Elemente gleichfalls zutrifft, so lautet der zweite Satz von Faraday dahin, dass die durch die gleiche Stromstärke in gleichen Zeiten abgeschiedenen Stoffmengen im Verhältnis der Äquivalentgewichte dieser Stoffe stehen.

Nun ist Äquivalentgewicht nicht für jedes Element ein eindeutiger Begriff. Von Kupfer verbinden sich nicht nur 31,8, sondern auch 63,6 g mit 8 g Sauerstoff; entsprechend verbinden sich 31,8 g Kupfer mit 35,45 g Chlor zu Cuprichlorid, 63,6 g Kupfer mit 35,45 g Chlor zu Cuprochlorid. Das eine Mal ist

31,8, das andere Mal 63,6 das Äquivalentgewicht und infolgedessen werden durch eine Amperesekunde aus Kupfersulfatlösung 0,3294, aus Cuprochloridlösung dagegen 0,6588 mg Kupfer ausgeschieden.

Elektrochemische Äquivalente. Nachdem die Silbermenge, die durch ein Ampere in der Sekunde gefällt wird, feststeht, lassen sich die entsprechenden Zahlen für alle andern Elemente durch eine einfache Rechnung finden. Ist A das Äquivalentgewicht irgend eines Elementes, so werden durch ein Ampere in der Sekunde $\frac{A \cdot 1{,}118}{107{,}93}$ mg dieses Elementes gefällt. Nebenstehende Tabelle enthält für die elektrochemisch wichtigen Elemente neben den Atom- und den Äquivalentgewichten die aus diesen berechneten elektrochemischen Äquivalente pro Amperesekunde und pro Amperestunde.

Die experimentelle Bestimmung der elektrochemischen Äquivalente stösst, wie schon bemerkt wurde, meistens auf Schwierigkeiten, da sekundäre chemische Reaktionen, die sich analytisch nicht immer verfolgen lassen, die Resultate trüben. Jedoch ist niemals etwas aufgefunden worden, was den Glauben an die unbedingte Gültigkeit der Faradayschen Gesetze hätte erschüttern können.

Stromausbeute. Wenn bei einer Elektrolyse die abgeschiedenen Mengen hinter den theoretisch berechneten zurückbleiben, so bezeichnet man die Differenz zwischen beiden als Stromverlust, ihren Quotienten als Stromausbeute. Diese Begriffe spielen in der praktischen Elektrochemie eine grosse Rolle, da ja das Produkt aus Stromstärke und Zeit den einen Faktor der Stromenergie bildet und die Stromkosten also zu der Stromausbeute im umgekehrten Verhältnis stehen. Ein Beispiel wird dies klar machen. Magnesium stellt man dar durch Elektrolyse von geschmolzenem, wasserfreien Carnallit $KMgCl_3$. Angenommen durch einen Strom von 5000 Ampere seien in 24 Stunden 22 kg Metall abgeschieden worden. Nach dem Faradayschen Gesetz müsste man $5000 \times 24 \times 0{,}4542$ g

Tabelle I.

Name des Elementes	Chemisches Symbol	Atomgewicht	Äquivalentgewicht	Elektrochemisches Äquivalent mg pro Amp. Sek.	Elektrochemisches Äquivalent g pro Amp. Stunde
Aluminium .	Al	27,1	9,03	0,0956	0,337
Barium . .	Ba	137,4	68,7	0,7117	2,562
Blei	Pb	206,9	103,45 51,73	1,0716 0,5358	3,8578 1,9289
Brom . . .	Br	79,96	79,96	0,8283	2,982
Calcium . .	Ca	40,0	20,0	0,2072	0,7458
Cadmium. .	Cd	112	56	0,5801	2,088
Chlor . . .	Cl	35,45	35,45	0,3672	1,322
Chrom . .	Cr	52,1	17,37 8,68	0,1799 0,0900	0,6478 0,3239
Caesium . .	Cs	133	133	1,378	4,960
Eisen . . .	Fe	56,0	28,0 18,67	0,2900 0,1933	1,044 0,696
Fluor . . .	F	19,0	19,0	0,1968	0,7085
Gold . . .	Au	197,2	65,7	0,6806	2,450
Jod	J	126,85	126,85	1,3140	4,730
Iridium . .	Ir	193	48,25	0,4998	1,799
Kalium . .	K	39,15	39,15	0,4055	1,460
Kobalt . .	Co	59	29,5	0,3056	1,100
Kupfer . .	Cu	63,6	31,8 63,6	0,3294 0,6588	1,186 2,372
Lithium . .	Li	7,03	7,03	0,0728	0,2622
Magnesium .	Mg	24,36	12,18	0,1262	0,4542
Natrium . .	Na	23,05	23,05	0,2388	0,8596
Nickel . . .	Ni	58,7	29,35	0,3040	1,094
Palladium .	Pd	106	26,5	0,2745	0,9889
Platin . . .	Pt	194,8	48,7	0,5045	1,816
Quecksilber .	Hg	200,3	100,15 200,3	1,0375 2,075	3,735 7,469
Rubidium .	Rb	85,4	85,4	0,8846	3,185
Sauerstoff .	O	16,00	8,00	0,08287	0,2983
Silber . . .	Ag	107,93	107,93	1,118	4,0248
Strontium .	Sr	87,6	43,8	0,454	1,633
Wasserstoff .	H	1,01	1,01	0,01046	0,03766
Zink . . .	Zn	65,4	32,7	0,3387	1,219
Zinn . . .	Sn	118,5	59,25 29,63	0,6136 0,3068	2,209 1,105

$= 54{,}504$ kg erwarten; der Stromverlust ist daher $\frac{54{,}504 - 22{,}000}{54{,}504}$ $= 59{,}64$, die Stromausbeute $\frac{22{,}000}{54{,}504} = 40{,}36$ Prozent. 59,64 Prozent des abgeschiedenen Magnesiums müssen durch Verbrennen oder Wiedervereinigung mit Chlor verloren gegangen sein. Auch kompliziertere Vorgänge an den Elektroden lassen sich an der Hand der Theorie rechnerisch verfolgen. Eine Lösung von Chromisulfat wird durch den Strom an der Anode in ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure übergeführt. Es seien bei einem Versuch durch einen Strom von 6 Ampere in 3 Stunden 50 Minuten 6,801 g Chromsäure erhalten worden und die Stromausbeute sei zu berechnen.

Der Übergang von Chromisulfat in Chrom- und Schwefelsäure charakterisiert sich chemisch als ein Oxydationsprozess nach der Gleichung

$$Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O + 3O = 2H_2CrO_4 + 3H_2SO_4,$$

woraus sich ergibt, dass 48 g Sauerstoff 236,24 g Chromsäure zu liefern vermögen. 6 Ampere sollten in 3 Stunden 50 Minuten $6 \times 3^5/_6 \times 0{,}2983$ g Sauerstoff, also $\frac{23 \times 0{,}2983 \times 236{,}24}{48}$ $= 33{,}767$ g Chromsäure geben. Die Stromausbeute ist demnach 20,14 Prozent. Der Rest des Stromes, nämlich 79,86 Prozent, ist für die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff verbraucht worden.

Nach einem bekannten Satze der Elektrodynamik ist die Stromstärke in einem unverzweigten Stromkreise an jeder Stelle dieselbe. Besteht der unverzweigte Stromkreis aus mehreren aneinanderstossenden Leitern, so bezeichnet man diese als hintereinander oder in Serie geschaltet. Bei hintereinandergeschalteten Leitern herrscht also in jedem die gleiche Stromstärke, und wenn mehrere von ihnen Elektrolyte und durch Leiter erster Klasse voneinander getrennt sind, so müssen nach dem zweiten Faradayschen Satze die elektrolytischen Wirkungen in jedem dieser Elektrolyte einander äquivalent sein, da ja

bei dieser Anordnung auch die Zeit, während welcher der Strom fliesst, für jeden Elektrolyten dieselbe ist. Die Hintereinanderschaltung bietet daher ein äusserst einfaches Mittel, um ohne ein elektrisches Messinstrument und ohne eine Uhr zu Hilfe zu nehmen, das zweite Gesetz von Faraday zu prüfen oder die Stromausbeute bei einem elektrolytischen Prozess zu messen. Würde man z. B. hinter einen elektrolytischen Apparat, der Chromsäure liefern soll, ein Knallgasvoltameter schalten und gleichzeitig den aus der Chromisulfatlösung entweichenden Sauerstoff auffangen, so würde dessen Volum, dividiert durch den dritten Teil des Knallgasvolums, den Stromverlust und die Differenz dieser Grösse gegen 1 die Stromausbeute bedeuten. Unter den auf S. 26 gemachten Voraussetzungen würden auf je 300 cm^3 entwickeltes Knallgas 79,86 cm^3 Sauerstoff aus der Chromsäure liefernden Zelle aufgefangen werden.

Fortpflanzung der Elektrizität. Die von Faraday aufgefundenen Gesetzmässigkeiten weisen auf merkwürdige Zusammenhänge zwischen den physikalischen Begriffen Masse und Energie hin, die in ihrer Totalität aufzuklären der gegenwärtige Stand der physikalisch-chemischen Forschung noch nicht hinreicht. Indessen ist man durch die Untersuchungen der beiden letzten Jahrzehnte und durch erneute Diskussion älterer Resultate bereits zu einer wohlbefriedigenden Erklärung aller derjenigen elektrolytischen Erscheinungen gelangt, die zu der Stromstärke in Proportion stehen. Hierbei ist die hergebrachte Auffassung der positiven und der negativen Elektrizität als zweier gewichtsloser Fluida noch immer ein unentbehrliches Hilfsmittel der anschaulichen Vorstellung, von dem in der Elektrochemie ein besonders ausgiebiger Gebrauch gemacht wird. Der Begriff der Elektrizitätsmenge, der in der Elektrodynamik sonst nur eine untergeordnete Rolle spielt, tritt daher hier neben dem der Stromstärke in den Vordergrund.

Unter Einheit der Elektrizitätsmenge im elektromagnetischen Maass versteht man diejenige Menge des hypothetischen Fluidums, die in der Zeiteinheit durch einen Leiterquerschnitt

fliesst, während die Stromstärke unveränderlich gleich eins ist. Misst man Zeit und Stromstärke im *c-g-s*-System, so erhält man die absolute *c-g-s*-Einheit der Elektrizitätsmenge; wählt man aber wie üblich als Einheit der Stromstärke das Ampere, das zehnmal kleiner als die *c-g-s*-Einheit der Stromstärke ist. so wird auch die Einheit der Elektrizitätsmenge ein Zehntel der absoluten. Diese konventionelle Einheit ist das Coulomb, Numerisch ist daher die in Coulombs gemessene Elektrizitätsmenge mit dem Produkt aus Stromstärke, gemessen in Ampere, und Zeit, gemessen in Sekunden, identisch, und es ist gleichbedeutend zu sagen, 1,01 g Wasserstoff werde durch 96540 Amperesekunden oder durch 96540 Coulombs abgeschieden.

Leitung in Metallen. Die Fortpflanzung der Elektrizität in einem Leiter lässt sich schwer auf andere Weise als unter der Annahme erklären, dass der Leiter mit teils positiv, teils negativ elektrisch geladenen materiellen Teilchen durchsetzt sei in einem solchen Verhältnis, dass in jedem beliebigen Volum des Leiters die algebraische Summe der Elektrizitäten gleich Null ist. Denn enthielte der Leiter nur elektrisch neutrale Moleküle, von denen ein Teil an der Stelle, an der die Elektrizität zugeführt wird, positiv oder negativ geladen würde, so wäre nicht leicht einzusehen, wie diese Ladungen an die nächstliegenden Moleküle vollständig abgegeben werden sollten, da ein elektrischer Körper, der einen gleichen unelektrischen

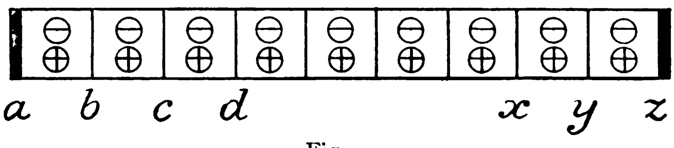


Fig. 4.

berührt, die Hälfte seiner Ladung behält. Dagegen liesse sich, wenn man dem Leiter eine binäre Konstitution zuschreibt, der Leitungsvorgang folgendermassen veranschaulichen: Es sei (Fig. 4) az ein Leiter, bestehend aus den Stücken ab, bc, cd ...., von denen jedes ein positiv ($\oplus$) und ein negativ ($\ominus$) geladenes

Teilchen enthalte. Die Teilchen mögen in Oscillationen begriffen sein; dann wird es an den Grenzen *b, c, d* .... fortwährend zu Zusammenstössen positiver und negativer Teilchen kommen, wodurch positive und negative Ladungen sich neutralisieren und die Teilchen unelektrisch werden. Besteht jedoch die Tendenz zur Ausbildung von positiven und negativen Ladungen, so werden sich die neutral gewordenen Teilchen wieder zur Hälfte positiv, zur Hälfte negativ laden, so dass dauernd das Vorhandensein entgegengesetzt elektrisch geladener Teilchen in jedem Leiterstück angenommen werden kann.

Wird nun bei *a* eine der Ladung eines Teilchens gleiche Menge positiver Elektrizität zugeführt, so wird das negative Teilchen in *ab* bei seinem ersten Stoss gegen die Grenzfläche *a* neutralisiert, das positive Teilchen in *ab* neutralisiert das negative in *bc*, das positive in *bc* das negative in *cd* u. s. f.; schliesslich neutralisiert das positive Teilchen in *xy* das negative in *yx* und das letzte positive Teilchen lädt die Grenzwand *x*, indem sie ein in ihr befindliches negatives Teilchen neutralisiert, positiv. Auf diese Weise ist eine positive Elektrizitätsmenge gleich der Ladung eines Teilchens von *a* nach *x* transportiert worden.

So mag der Vorgang in einem metallischen Leiter verlaufen, wo die Atome bis zu einem gewissen Grade an feste Orte gebunden sind. Sind aber die entgegengesetzt geladenen

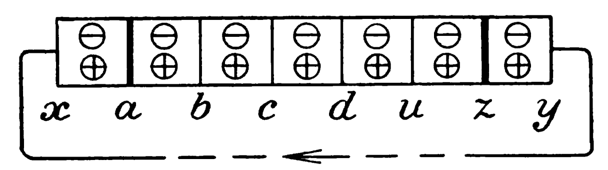


Fig. 5.

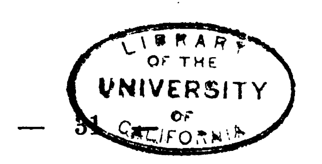
Teilchen nach entgegengesetzten Richtungen beliebig verschiebbar, so vereinfachen sich die Bedingungen, unter denen ein Transport von Elektrizität stattfinden kann. In Fig. 5 sei *ax* ein solcher, *axyx* ein metallischer Leiter. Irgendwo im Stromkreise, sagen wir in *ax*, trete eine elektromotorische Kraft

auf, d. h. eine Kraft, die bestrebt ist, die positiven und negativen Teilchen nach entgegengesetzten Richtungen, die positiven in der Richtung *ab*, auseinanderzutreiben. Die negative Ladung aus *ax* wird sich dann, wie eben abgeleitet, über *x* durch den Leiter erster Klasse nach *y* fortpflanzen und *yz* durch Neutralisation des positiven Teilchens negativ laden.

Nun wird die positive Ladung in *ax* die negative in *ab*, die negative in *yz* die positive in *uz* neutralisieren, worauf dann eine Verschiebung der Kette *au* positiver Teilchen nach *bz* oder der Kette *bz* negativer Teilchen nach *au* das Gleichgewicht wieder herstellt. Wenn beide Arten von geladenen Teilchen beweglich sind, so wird natürlich eine Verschiebung in beiden Richtungen erfolgen.

Elektrolytische Leitung. Alle Eigenschaften der Elektrolyte begründen die Hypothese, dass in ihnen die Elektrizitätsleitung durch Verschiebung positiv und negativ geladener Masseteilchen (Kationen und Anionen) zustande komme, und im Lichte dieser Hypothese gewinnen die Faradayschen Gesetze sofort eine anschauliche Deutung. Der erste Satz, von der Proportionalität zwischen verbrauchter Elektrizitätsmenge und elektrolytischer Wirkung, sagt nun nichts anderes aus, als dass die gleichen Ionen mit gleichen Elektrizitätsmengen geladen sind; der zweite, dass an äquivalenten Mengen verschiedener Ionen gleiche Elektrizitätsmengen haften. Wenn man die schon bekannten Zahlen einsetzt, so ergibt sich, dass jedes Grammäquivalent, also 1,01 g Wasserstoffionen, 107,93 g Silberionen, 48,03 g SO_4-Ionen u. s. f. mit 96540 Coulombs geladen ist.

Es ist jetzt üblich geworden, positive Ladungen durch einen Punkt, negative durch einen Strich zu markieren und diese Zeichen den chemischen Symbolen hinzuzusetzen. In dieser Schreibweise bedeutet Cu·· eine Menge Kupfer im Ionenzustand, die zwei Atomen Wasserstoff äquivalent ist. In der Chemie nennt man das ein zweiwertiges Kupferatom und drückt die Wertigkeit durch eine über das Symbol gesetzte römische Ziffer: $\overset{II}{Cu}$ aus. Da nun äquivalente Mengen der Ionen gleiche Ladungen



besitzen, so besitzt ein zweiwertiges Kupferion eine zweifache Ladung, wenn man die Ladung des Wasserstoffs als einfache rechnet. Insofern ist die Wertigkeits- oder Valenzziffer mit der Zahl der Ladungen auf dem Atom identisch. Einwertiges Kupfer im Ionenzustand oder kurz einwertige Kupferionen (Cuproionen) erhalten entsprechend das Symbol $Cu^{\cdot}$, und so bedeutet $Fe^{\cdot\cdot}$ zweiwertige (Ferro-), $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ dreiwertige (Ferri-) Eisenionen, $Pb^{\cdot\cdot}$ zweiwertige, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vierwertige Bleiionen. Damit ist gesagt, dass durch 96540 Coulombs von einwertigen Kupferionen $Cu^{\cdot}$ 63,6 g, von zweiwertigen $Cu^{\cdot\cdot}$ $\frac{63,6}{2}$ g, von Eisenionen $Fe^{\cdot\cdot}$ $\frac{56}{2}$, von Eisenionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ $\frac{56}{3}$ g abgeschieden werden u. s. f.

Bei der Diskussion des Leitungsvorganges (S. 30) war angenommen worden, dass an der Grenze zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse, also an den Elektroden positive Ladungen der einen Elektrode durch negative Ladungen von Ionen (Anionen) und negative der zweiten Elektrode durch positive Ladungen von Ionen (Kationen) neutralisiert würden. In der Anwendung auf die Elektrolyse der Salzsäure bedeutet dies beispielsweise, dass, wenn 96540 Coulombs durch den Stromkreis fliessen, am positiven Pol die negative Ladung von 35,45 g Chlorionen durch 96540 von der Elektrode abgegebene positive Coulombs neutralisiert wird. Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn an der Elektrode Ionen vorhanden sind, die imstande sind, ausser ihren Ladungen noch andere positive oder negative aufzunehmen, wie es z. B. für Cupro-, Ferro- und Plumbo-Ionen zutrifft. Lässt man den positiven Strom (durch eine Platinanode) in Cuprochloridlösung eintreten, so vermögen 63,6 g $Cu^{\cdot}$-Ionen 96540 positive Coulombs aufzunehmen, indem sie in $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen übergehen. Umgekehrt findet unter Umständen an der Kathode eine nur teilweise Entladung der Kationen statt, wenn deren Wertigkeit einer Erniedrigung fähig ist. So werden 56 g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen durch 96540 negative Cou-

lombs in Fe$^{\cdot\cdot}$-Ionen verwandelt; weitere 2×96540 Coulombs würden die vollständige Entladung und damit die Abscheidung von 56 g Eisen herbeiführen.[1])

Wie das Daltonsche Gesetz der multiplen Proportionen die Hypothese einer atomistischen Struktur der Materie im Gefolge hat, so ergibt sich als notwendige Konsequenz der Faradayschen Gesetze die Annahme, dass auch die Elektrizität nicht in beliebig viele Teile teilbar sei und dass man bei möglichst weitgehender Zerlegung von Elektrizitätsmengen schliesslich auf nicht mehr teilbare Quantitäten, die „Elementarquanta" der Elektrizität stossen müsse. Hiernach liesse sich die Tatsache, dass alle Ionen entweder gleiche Ladungen oder einfache Multipla der kleinsten beobachteten Ladung führen, ohne Zwang erklären. Eine weitere Stütze erhält diese Hypothese aber dadurch, dass in einem andern Fall einer weitgehenden Zerteilung von Elektrizitätsladungen die Einzelladungen sehr wahrscheinlich die gleiche Grösse wie die Ladung eines einwertigen Ions besitzen. Die Kathodenstrahlen werden heute als die Bahnen kleinster Teilchen, sogenannter Elektronen, angesehen, die die Kathode einer Hittorfschen Röhre mit negativen Ladungen verlassen. Von eben diesen negativen Elektronen wird vermutet, dass ihre Ladungen mit den Ladungen elektrolytischer Anionen identisch seien. Die Grösse der Ladung eines einwertigen Ions oder eines negativen Elektrons ist von J. J. Thomson zu $2{,}2 \times 10^{-19}$ Coulombs berechnet worden.[2])

---

1) Man findet diese Vergrösserung und Verkleinerung der Ionenladungen oft mit einem sprachlich nicht ganz einwandsfreien Ausdruck als Auf- und Herunterladung bezeichnet.

2) Philos. Mag. (5) **46**, 543. 1898. Vgl. die Vorträge von Kaufmann und Nernst auf der 73. Versammlung der Naturforscher und Ärzte, Hamburg 1901 und Zeitschr. f. Elektrochem. III. 978—981 und 1004 - 1006.

Drittes Kapitel.

Die Überführungszahlen von Hittorf.

Konzentrationsänderungen an den Elektroden. In einem Kupfervoltameter (S. 23) löst sich an der Anode genau soviel Kupfer auf, wie an der Kathode niedergeschlagen wird. Wenn sonst keine Veränderung im Voltameter erfolgte, so würde, nachdem 31,8 g Kupfer niedergeschlagen und aufgelöst sind, die Lösung weder an der Kathode noch an der Anode die Zusammensetzung einer Kupfersulfatlösung haben können, da, wo Kupfer gefällt wurde, die äquivalente Menge (nämlich 48,03 g) SO_4 übrig sein, und wo Kupfer in Lösung gegangen ist, dieselbe Menge SO_4 fehlen würde. Die Analyse beweist aber, dass die Lösung während und nach der Elektrolyse an jeder Stelle noch genau 1 Äquivalent Kupfer auf 1 Äquivalent SO_4 enthält. S. 13 ist bereits gezeigt worden, dass dies Resultat auf dreierlei Weise zustande kommen kann: erstens durch Wanderung des Kations, zweitens durch Wanderung des Anions, drittens durch Wanderung von Anion und Kation. Unter Verwendung des schon oft benutzten Schemas lassen sich diese drei Fälle folgendermassen darstellen:

I.

A				K
	10 Cu	10 Cu	10 Cu	
	10 SO_4	10 SO_4	10 SO_4	

Vor der Elektrolyse.

II.

A				K
	20 Cu	10 Cu		
	10 SO_4	10 SO_4	10 SO_4	

Nach Ausfällung und Auflösung von je 10 Cu.

III.

A				K
	10 Cu	10 Cu	10 Cu	
	10 SO_4	10 SO_4	10 SO_4	

Wanderung von 10 Cu-Ionen.

IV.

A				K
	20 Cu	10 Cu		
	20 SO_4	10 Cu		

Wanderung von 10 SO_4-Ionen.

V.

A				K
	15 Cu	10 Cu	5 Cu	
	15 SO_4	10 SO_4	5 SO_4	

Wanderung von 5 Cu- und 5 SO_4-Ionen.

Man erkennt zunächst, dass eine Änderung der Kupfersulfat-Konzentration durch den Strom nur an den Elektroden möglich ist; ferner ändert sich auch, da das ausgefällte Kupfer immer sofort ersetzt wird, die Gesamtkonzentration zwischen den Elektroden (in unserm Beispiel 30 Moleküle $CuSO_4$) nicht d. h. die Summe der Konzentrationen an der Kathode und an der Anode bleibt gleich. Bei gleichzeitiger Wanderung von Kationen und Anionen muss sich jedoch die Lösung an der Kathode verdünnen, an der Anode konzentrieren. Dass dies in der Tat der Fall ist, lässt sich leicht durch folgenden Versuch zeigen: Ein senkrechtes Glasrohr ist an den Enden durch Korke verschlossen und mit Kupfersulfatlösung gefüllt. Von oben ist die Anode in Form eines zugespitzten Kupferdrahtes, von unten eine ebensolche Kathode eingeführt. Nach dem Schliessen des Stromes sieht man Schlieren von der Anode herabfallen, von der Kathode aufsteigen; war die Lösung konzentriert, so kommt es zur Abscheidung von Kupfervitriol ($CuSO_4$, $5H_2O$) an der Anode.

Überführungszahlen. Die Konzentrationsänderungen bieten nun ein Maass für das Verhältnis, in welchem die Mengen der in gleichen Zeiten transportierten Kationen und Anionen zueinander stehen. Werden 31,8 g Kupfer gefällt, so würden diese durch den Transport von 31,8 g Kupfer von der Anode nach der Kathode ersetzt werden und die ursprüngliche Konzentration an der Kathode erhalten bleiben. Wird weniger Kupfer transportiert, etwa $n \cdot 31{,}8$ g, wo n eine Zahl kleiner als 1 ist, so hat die Lösung an der Kathode $31{,}8 - n\,31{,}8$ g $=$ $(1 - n)\,31{,}8$ g Kupfer verloren und die mit diesen verbunden gewesenen SO_4-Ionen müssen nach der Anode übergeführt worden sein. Mit 31,8 g Kupfer sind 48,08 g SO_4, also mit $(1 - n)\,31{,}8$ g Kupfer $(1 - n)\,48{,}03$ g SO_4 verbunden. Die übergeführten Mengen von Cu- und SO_4-Ionen verhalten sich also wie ihre Äquivalente, multipliziert mit den Zahlen n bezw. $1 - n$, wo die Zahl $1 - n$ die oben abgeleitete Bedeutung hat, dass sie das Verhältnis des Kupferverlustes an der Kathode zu

der abgeschiedenen Kupfermenge angibt. Die Zahlen n und $1-n$ bezeichnet man mit Hittorf, der in den Jahren 1853 bis 1859 die Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse zahlreicher Stoffe untersucht hat, als die Überführungszahlen des Kations und des Anions.

Für die Schemata III, IV und V S. 33 ergeben sich folgende Werte der Überführungszahlen des Anions $(1-n)$ und des Kations (n):

	III	IV	V
$1-n$	0:10	10:10	5:10
n	1	0	0,5

Wenn das Anion — was im Kupfervoltameter nicht der Fall ist — gleichfalls aus der Lösung entfernt wird, so sinkt die Konzentration des Elektrolyten auch an der Anode. Für den Vorgang bei der Elektrolyse der Salzsäure ergibt sich z. B. folgendes Bild, wenn die Überführungszahl des Kations = 0,8, also des Anions = 0,2 gesetzt wird:

A	10H	10H	10H	K
	10Cl	10Cl	10Cl	

Vor der Elektrolyse.

A	2H	10H	8H	K
	2Cl	10Cl	8Cl	

Nach Entwicklung von 10H und 10Cl.

Hier ist der gesamte Verlust der Lösung an Chlorwasserstoff 10 Moleküle, der Verlust an der Kathode 2, an der Anode 8 Moleküle, und wie man sieht, verhalten sich die Überführungszahlen der beiden Ionen direkt wie die Substanzverluste an den Elektroden, die jedes Ion verlässt, womit ein übersichtlicher Zusammenhang zwischen Überführungszahlen und Konzentrationsänderungen an den Elektroden hergestellt ist.

Bestimmungen. Die experimentelle Bestimmung der Hittorfschen Zahlen wird dadurch erschwert, dass eine Anzahl von sekundären Einflüssen die durch den Strom geschaffenen Konzentrationsänderungen auszugleichen strebt.

In diesem Sinne wirken einerseits die Diffusion, andererseits solche Verschiebungen, wie sie durch ungleiche Erwär-

mung oder Entwicklung von Gasen an den Elektroden hervorgerufen werden. Die Apparate, mit denen Überführungszahlen bestimmt werden sollen und die regelmässig gestatten, den Elektrolyten nach der Elektrolyse an einer Stelle zwischen den Elektroden in zwei Teile zu trennen, müssen daher so eingerichtet sein, dass die erwähnten Störungen am Ende der Elektrolyse noch nicht bis zu der Trennungsstelle vorgeschritten sind; hier muss daher der Elektrolyt am Anfang und am Ende des Versuchs genau dieselbe Zusammensetzung zeigen.

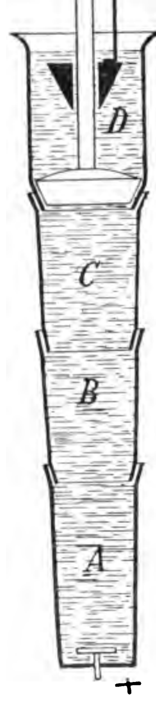


Fig. 6.

Fig. 6 stellt einen Schnitt durch den Apparat dar, den Hittorf bei seinen letzten Versuchen benutzt hat. Vier Glasgefässe *A, B, C, D* sind ineinander geschliffen; das unterste, *A*, enthält am Boden die Anode, das oberste, *D*, die Kathode, einen durchbohrten Silberkegel. Durch die Bohrung geht der Stiel eines Glasstöpsels, der sich während der Elektrolyse in der Lösung, und zwar etwas oberhalb der Bodenöffnung, zu der er gehört, befindet. Die Anode wählte Hittorf, um die Entwicklung von Gasen zu vermeiden, aus einem Metall, das durch den Strom in Lösung gebracht wurde (Cadmium).

Eine besondere Komplikation entsteht, wenn sekundäre Reaktionen an den Elektroden zur Bildung neuer Ionen führen, die nun auch an der Wanderung teilnehmen und dadurch die Überführungszahlen verschieben. Dies ist unter anderm immer der Fall, wenn Sulfate mittels einer Anode von Platin elektrolysiert werden. Dann entweicht Sauerstoff, der zurückbleibende Wasserstoff nimmt die zugeführte positive Elektrizität auf und geht dadurch in Wasserstoffionen über. Von nun an beteiligen sich diese an der Wanderung nach der Kathode, und zwar in

immer grösserem Maasse, da ja die Konzentration der Wasserstoffionen zu-, die der andern Kationen aber abnimmt. Ein Beispiel mag dies erläutern: Der Elektrolyt, eine Lösung von Kupfersulfat, sei wieder in sehr viele Schichten zerlegt, die von der Anode anfangend numeriert seien. Die Schicht 1 enthalte $10\,CuSO_4$ und $5\,H_2SO_4$, die übrigen Schichten je $10\,CuSO_4$. Die Überführungszahl des Anions in Kupfersulfat ist nahezu $= 0{,}7$, in dem Gemisch von 10 Molekülen Kupfersulfat und 5 Molekülen Schwefelsäure sei sie $= 0{,}5$, und das Verhältnis der Überführungszahlen des Wasserstoff- und des Kupferions in diesem Gemisch sei 4 : 1. Dann wandern, wenn 10 Atome Kupfer an der Kathode gefällt werden, von 2 nach 1 5, von 3 nach 2, 4 nach 3 u. s. f. $7\,SO_4$, ferner von 2 nach 3 3 nach 4 usw. $3\,Cu$, von 1 nach 2 $4\,H_2$ und $1\,Cu$. Die Bilanz ist folgende:

	1	2	3
Anode	$\{10\,CuSO_4$, $5\,H_2SO_4\}$ $+ 5\,SO_4$ $- 4\,H_2$ $- 1\,Cu$	$10\,CuSO_4$ $- 5\,SO_4$ $+ 4\,H_2$ $+ 1\,Cu$ $- 3\,Cu$ $+ 7\,SO_4$	$10\,CuSO_4$ $- 3\,Cu$ $+ 7\,SO_4$ $+ 3\,Cu$ $- CuSO_4$
	$9\,CuSO_4$ $1\,H_2SO_4$ $10\,SO_4''$	$8\,CuSO_4$ $4\,H_2SO_4$	$10\,CuSO_4$

Hierbei ist die Zuführung von 20 positiven Ladungen noch nicht berücksichtigt; dadurch werden aus Wasser $20\,H^{\cdot}$ frei, die mit $10\,SO_4''$ noch 10 Moleküle Schwefelsäure repräsentieren. Das bemerkenswerte Resultat ist, dass die Kupfersulfatkonzentration auch in der zweiten Schicht und in dieser sogar stärker als in der Anodenschicht abnimmt, während in ihr die SO_4-Konzentration steigt, und die Schwefelsäure nach der Kathode

vorzudringen scheint (was wirklich vordringt, sind die Wasserstoffionen).

Es seien einige von Hittorf erhaltene Zahlen angeführt. In den Tabellen bedeutet S, in wieviel Gramm Wasser 1 g Salz gelöst war, n, der wievielte Teil des jedesmal bezeichneten Stoffes, der an einer Elektrode ausgeschieden wurde, durch Wanderung ersetzt wurde, also die Überführungszahl, wenn immer ein Äquivalent dieses Stoffes in einem Äquivalent des fraglichen Ions enthalten gewesen wäre.

Tabelle II.

	S	n	
KCl	4,845—6,610	0,516	Cl
	18,41—449,1	0,515	
$CuSO_4$	6,35	0,276	Cu
	9,56	0,288	
	18,08	0,335	
	39,67—148,3	0,356	
$AgNO_3$	3,48	0,532	Ag
	2,73	0,522	
	5,18	0,505	
	10,38	0,490	
	14,5—247,3	0,4744	
H_2SO_4	0,5574	0,400	$\frac{SO_4}{2}$
	1,4383	0,288	
	5,415	0,174	
	23,358	0,177	
	97,96	0,212	
	161,4	0,206	
CdJ_2	1,8313	1,258	J
	3,04	1,192	
	4,277	1,114	
	18,12	0,931	
	69,60	0,642	
	166,74	0,613	
$ZnCl_2$ [1])	1,7355	1,998	Cl
	6,788	1,538	
ZnJ_2 [1])	0,5197	2,161	J

1) Gelöst in absolutem Alkohol.

S	n
0,7072	2,008
1,5335	1,711
1,5341	1,705
4,9334	1,254
16,144	0,747

Man sieht, dass die Überführungszahlen beim Kupfer mit wachsender Verdünnung zu-, beim Silber abnehmen und beim SO_4-Ion erst ab- und dann zunehmen. Das merkwürdigste aber sind die bis über 2 steigenden Zahlen für Jod und Chlor in einigen Salzen. Schon Hittorf gab eine einleuchtende Erklärung für diese Abnormität, indem er die Bildung komplexer Moleküle, in Cadmiumjodid z. B. von Molekülen Cd_3J_6 annahm, in denen dann etwa $Cd^{\cdot\cdot}$ das Kation, Cd_2J_6'' das Anion bildete. Wäre 0,4 die Überführungszahl dieses Anions, so würden auf 10 Äquivalente abgeschiedenen Jods $4\frac{Cd_2J_6}{2}$, also 12 Äquivalente Jod und $6\frac{Cd}{2} - 4\,Cd$, also -2 Äquivalente Cadmium übergeführt werden. Die scheinbaren Überführungszahlen wären 1,2 und $-0,2$; die Summe ist, wie es die Theorie verlangt, $= 1$.

Einfluss der Temperatur. Den Einfluss der Temperatur hat Bein untersucht. Er fand, dass alle Überführungzahlen, manche allerdings nur in geringem Maasse, sich mit steigender Temperatur dem Werte 0,5 nähern.

Tabelle III.

$NaCl$	n_{Cl}	20°	0,608	95°	0,551
KCl	n_{Cl}	20°	0,496	74°	0,509
$CaCl_2$	n_{Cl}	20°	0,602	95°	0,549
$BaCl_2$	n_{Cl}	20°	0,580	80°	0,572
$CdCl_2$	n_{Cl}	20°	0,570	96°	0,570
CdJ_2	n_J	20°	0,640	75°	0,600
$CuSO_4$	n_{Cu}	15°	0,362	75°	0,378
$AgNO_3$	n_{Ag}	10°	0,470	75°	0,490

Komplexe Ionen. Wenn man lediglich nach der Analogie schliesst, so müsste man vermuten, dass in allen Salzen das Metall das Kation, der Rest das Anion bilde. Nun existieren salzartige Verbindungen, die mehrere Metalle enthalten und die man deshalb als Doppelsalze bezeichnete und entsprechend formulierte; solche Verbindungen sind $KCN\,AgCN$, $K_4(CN)_4Fe(CN)_2$, $Na_2Cl_2PtCl_4$, $NaCl\,AuCl_3$. Von diesen zeigte Hittorf mit Hilfe seiner Methode, dass in ihnen das Alkalimetall zur Kathode, der Rest zur Anode wandert. Das Schwermetall gehört also dem Anion an, und statt der Doppelsalz-Formeln ist zu schreiben $K^{\cdot}Ag(CN)_2{}'$, $Na_2{}^{\cdot\cdot}PtCl_6{}''$, $K_4{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Fe(CN)_6{}''''$, $Na^{\cdot}AuCl_3{}'$.

Viertes Kapitel.

Widerstand und Leitfähigkeit.

Das Ohmsche Gesetz. Das fundamentalste Gesetz der Elektrodynamik ist das von Ohm, wonach die Stromstärke (i) in einem Leiter der elektromotorischen Kraft oder Spannungsdifferenz (e) zwischen den Enden des Leiters direkt, und dem Widerstande (w) des Leiters indirekt proportional ist,

$$i = \frac{e}{w}. \tag{3}$$

Dieser Satz gilt für Leiter erster Klasse nicht, wenn in ihnen der Strom ausser der Überwindung des Widerstandes noch andere Arbeit, wie z. B. Induktion eines Stromes in einem benachbarten Leiter, Erzeugung thermoelektrischer Wärme oder Bewegung einer elektromagnetischen Maschine zu leisten hat. Es ist zu untersuchen, wie sich die Leiter zweiter Klasse gegenüber dem Ohmschen Gesetz verhalten.

Maasseinheiten. Zuvor ist es nötig, sich über die anzuwendenden Maasseinheiten klar zu sein, die bis in die letzte Zeit öfterem Wechsel unterworfen gewesen sind. Bis zur Einführung des absoluten elektromagnetischen Maasssystems durch

den Pariser Elektrikerkongress von 1881 galt der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt bei 0^0 als Widerstandseinheit (Siemens-Einheit, S.-E.). Im absoluten c-g-s-System geht man von der Einheit der Energie aus: Die Einheit der elektrischen Energie ist derjenigen Arbeit äquivalent, die erfordert wird, um die Kraft einer Dyne über die Strecke von 1 cm zu überwinden; diese Energie- und Arbeitseinheit heisst ein Erg. (Eine Dyne ist bekanntlich die Kraft, die der Masse eines Gramm in der Sekunde die Beschleunigung 1 cm erteilt.) Nun ist die Energie eines Stromes (S. 19)

$$Q = i \cdot e \cdot t \tag{4}$$

oder, da nach dem Ohmschen Gesetz

$$e = i \cdot w, \tag{5}$$

auch

$$Q = i^2 w t. \tag{6}$$

Die Gleichungen (4) und (6) zeigen, dass durch Q, i und t auch e und w definiert sind. Danach besitzt ein Leiter die Einheit des Widerstandes, wenn in ihm die Stromstärke Eins in der Zeit Eins die Energie Eins entwickelt, und die Einheit der elektromotorischen Kraft ist diejenige, die an den Enden eines Leiters vom Widerstand Eins angreifend einen Strom von der Stärke Eins hervorbringt. Die Einheit der Stromstärke ist auf S. 20 schon definiert worden.

In der alten Siemens-Einheit entwickelt ein Strom von der Stärke der c-g-s-Einheit in der Sekunde eine Energie von ungefähr 10^9 Erg; die dazu notwendige elektromotorische Kraft von 10^9 c-g-s-Einheiten ist ungefähr das Zehnfache der früher oft als Einheit benutzten elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes. Man beschloss daher, für die Praxis als Einheit des Widerstandes (Ohm) das 10^9fache, als Einheit der elektromotorischen Kraft (Volt) das 10^8fache der c-g-s-Einheiten zu wählen, wodurch also die Einheit der Stromstärke, das Ampere, das $\frac{10^8}{10^9}$-fache $= \frac{1}{10}$ der c-g-s-Einheit wurde. Nach den damaligen Kenntnissen wurde die Länge des Quecksilberfadens

von 1 mm^2 Querschnitt, dessen Widerstand bei 0^0 gleich einem Ohm ist, zu 106,0 cm angenommen (legales Ohm); auf Grund genauerer Messungen hat eine internationale Kommission sich später für eine Länge von 106,3 cm entschieden (internationales Ohm).

Spezifischer Widerstand eines Körpers im elektromagnetischen c-g-s-System ist der Widerstand eines Kubikcentimeter-Würfels, gemessen zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen und in c-g-s-Einheiten. Will man in diesem Maass den spezifischen Widerstand des Quecksilbers ausdrücken, so ist zu berücksichtigen, dass der Widerstand eines Leiters seiner Länge direkt, seinem Querschnitt indirekt proportional ist. Der cm^3-Quecksilberwürfel hat also bei 0^0 einen Widerstand von $\frac{1}{100 \cdot 106,3}$ Ohm $= \frac{10^9}{100 \cdot 106,3}$ $= 94070$ c-g-s-Einheiten. Für die Metalle erhält man bequemere Zahlen, wenn man statt des cm^3-Würfels einen Draht von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt und als Widerstandseinheit das Ohm wählt; dann ergeben sich für einige Metalle folgende Werte:

Tabelle IVa. Spezifischer Leitungswiderstand bei 18^0

Silber	0,016	Eisen	0,09—0,15
Kupfer	0,017	Quecksilber	0,958
Zink	0,061	Neusilber	0,16—0,40
Gaskohle	50		

Für die Beschreibung von Eigenschaften, die dem Widerstande der Leiter umgekehrt proportional sind, wirken die Zahlen anschaulicher, die man erhält, wenn man Eins durch den spezifischen Widerstand der Leiter dividiert und die man als spezifisches Leitvermögen bezeichnet:

Tabelle IVb. Spezifisches Leitvermögen bei 18^0.

Silber	62,5	Eisen	11,1—6,7
Kupfer	58,8	Quecksilber	1,044
Zink	16,4	Neusilber	6,3—2,5
Gaskohle	0,02		

Diese Zahlen drücken gleichzeitig die Länge eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt in Metern aus, wenn der Widerstand des Drahtes gerade = 1 Ohm ist.

Messmethoden. Zur Messung von Widerständen gibt es eine ganze Anzahl von Methoden, von denen die folgenden drei für die Elektrochemie von Wichtigkeit sind. Sie haben alle zum Prinzip, den unbekannten mit einem bekannten Widerstand in Proportion zu setzen.

1. Methode der Vertauschung (Fig. 7). Es wird ein Stromkreis aus der Elektrizitätsquelle E, dem unbekannten Widerstand X, dem Galvanometer G und dem regulierbaren

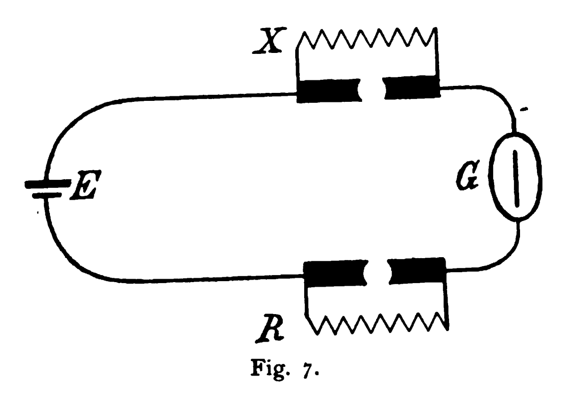


Fig. 7.

Widerstand R gebildet. Beide Widerstände können durch Einklemmen eines Stöpsels zwischen starke Messingschienen auf 0 reduziert („kurzgeschlossen") werden. Zunächst wird R kurzgeschlossen und der Stand der Galvanometernadel notiert; dann wird der Kurzschluss von R aufgehoben, X kurzgeschlossen und R so lange reguliert, bis der Galvanometerausschlag wieder derselbe ist. Die Stromstärke ist dann dieselbe wie vorher, und wenn die elektromotorische Kraft der Stromquelle sich nicht geändert hat, so muss auch der Gesamtwiderstand in beiden Fällen gleich gewesen und $X = R$ sein.

2. Abzweigmethode. In einen Stromkreis (Fig. 8) sind Elektrizitätsquelle, bekannter und unbekannter Widerstand

hintereinander geschaltet. Die Stromstärke ist dann in X und R gleich und die Widerstände von X und R verhalten sich wie die Spannungsdifferenzen zwischen $a\,b$ und $c\,d$, die mit einem stromlosen Instrument, z. B. dem Thomsonschen Quadrant-Elektrometer Q verglichen werden können. Die Spannung kann auch galvanometrisch gemessen werden, doch muss dann der Widerstand des Galvanometers ausserordentlich gross gegen X und R sein, da sonst die Stromstärke in X, wenn das Instrument an $a\,b$ liegt, wesentlich anders sein kann als in R, wenn das Instrument an $c\,d$ liegt.[1])

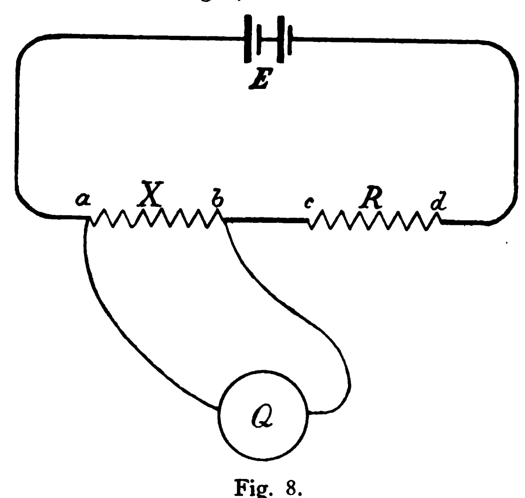


Fig. 8.

3. Die Wheatstonesche Brücke. Eine universale Anwendung findet die von Wheatstone angegebene Brückenkombination. Die Methode fusst auf folgender Überlegung. Wenn eine stromführende Leitung $a\,b$ (Fig. 9) sich in zwei Zweige teilt, deren einer aus den hintereinander geschalteten Widerständen R und X besteht, die in c zusammenstossen, so muss es auf dem andern Zweige einen Punkt d geben, der gegen a dieselbe Spannungsdifferenz zeigt wie c gegen a, so dass d

1) Ausser wenn zufällig $X = R$ ist.

und c gegeneinander keine Spannungsdifferenz besitzen. Den Punkt d kann man finden, wenn man in c noch eine Leitung anbringt und deren freies Ende so lange auf dem zweiten Zweige bewegt, bis diese Zwischenleitung (die „Brücke") stromlos ist. Dann sind die Spannungsdifferenzen $ad = ac$ und $db = cb$ und es muss sich nach 2 (S. 44) verhalten

$$R : X = r : r_1,$$

wo r und r_1 die Widerstände der Strecken ad und db sind.

Für Stromkreise, die zum Teil aus Leitern zweiter Klasse gebildet sind, kommt zu den S. 40 genannten das Ohmsche

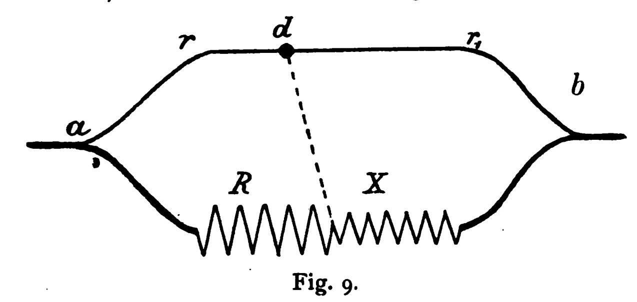


Fig. 9.

Gesetz einschränkenden Bedingungen noch diejenige hinzu, dass der Strom auf seinem Wege keine chemische Arbeit, weder positive noch negative, zu leisten habe.[1]) Um daher eine auf dem Ohmschen Gesetz beruhende Methode zur Messung des Widerstandes von Leitern zweiter Klasse benutzen zu können, muss man dieser Bedingung wenigstens für den zur Messung verwendeten Teil des Elektrolyten genügen. Die angeführten Methoden erleiden dadurch einige Modifikationen.

1. Methode der Vertauschung nach Horsford (Fig. 10). Die Anordnung entspricht derjenigen in Fig. 7, S. 43. Der Elektrolyt befindet sich in einem parallelepipedischen Troge zwischen den Elektroden A und B. Zu Anfang ist R kurz-

1) Streng genommen ist auch noch eventuelle osmotische Arbeit zu berücksichtigen, die aber wegen ihres geringen Betrages zunächst vernachlässigt werden kann.

geschlossen und das Galvanometer zeigt eine gewisse Stromstärke an, die zurückgeht, wenn der Stöpsel entfernt und dadurch R eingeschaltet wird. Bewegt man dann B gegen A, bis etwa in der Stellung B_1 die ursprüngliche Stromstärke wieder erreicht wird, so ist offenbar der Widerstand des Stückes zwischen B und B_1 gleich R. Voraussetzung dabei ist, dass sich während des Versuches der Zustand an den Elektroden nicht ändert, was meistens nicht zutreffen wird. Horsford verwendete als Elektroden amalgamierte Zinkplatten und als Elektrolyt Zinksulfatlösung. Er konnte dann nachweisen, dass

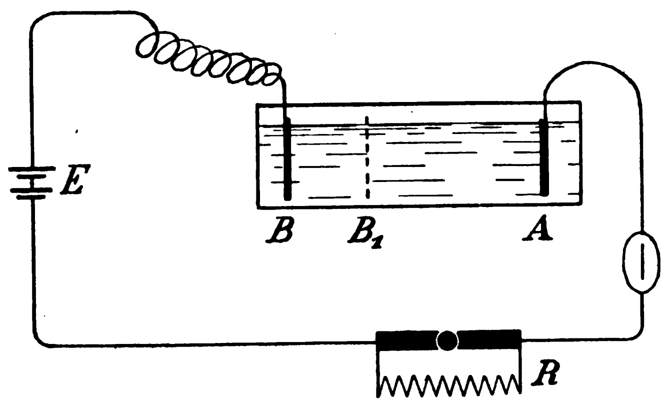


Fig. 10.

der Widerstand der Flüssigkeitssäule ihrer Länge (parallel der Stromrichtung gemessen) direkt und ihrem Querschnitt (senkrecht zur Stromrichtung) umgekehrt proportional war. Der spezifische Widerstand einer verdünnten Lösung war grösser als der einer konzentrierteren, und wurde durch Erhöhung der Temperatur vermindert, während der Widerstand der Metalle beim Erwärmen zunimmt.

2. Abzweigmethode. Der Elektrolyt und die Elektroden befinden sich in zwei Gefässen (Fig. 11) und die Flüssigkeit in dem einen kommuniziert mit der im zweiten durch ein Glasrohr, in das zwei Hilfselektroden eingesetzt sind, die mit dem

Elektrometer verbunden werden können. Fuchs und Bouty, die diese Methode eingeführt haben, machten sowohl die Haupt- wie die Hilfselektroden aus amalgamiertem Zink und füllten

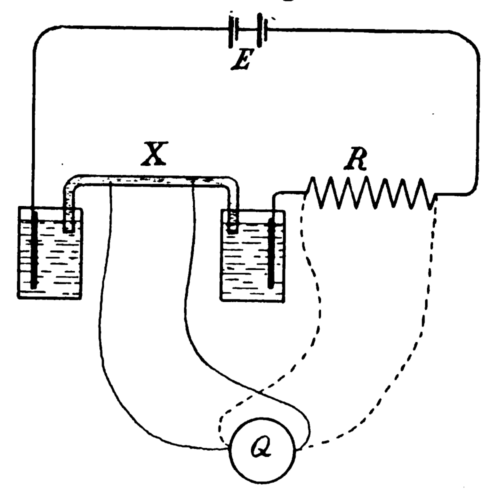


Fig. 11.

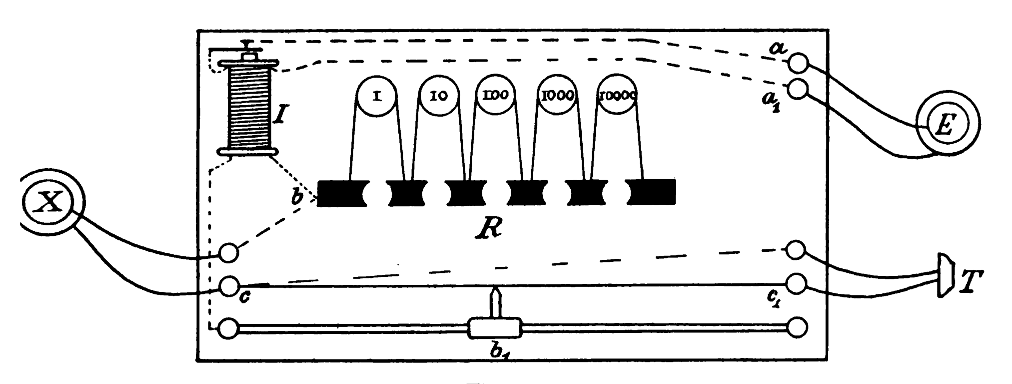


Fig. 12.

nur das Glasrohr mit dem zu untersuchenden Elektrolyten, die Becher jedoch mit Zinksulfat.

3. Wheatstonesche Brücke. Durch Kohlrausch ist die Methode von Wheatstone auch in der Elektrochemie all-

gemein anwendbar gemacht worden. Kohlrausch zeigte, dass bei Verwendung von Wechselströmen rascher Periode, wenn die Stromstärke klein im Verhältnis zur Oberfläche der Elektroden ist, das Zusammentreffen von Leitern erster und zweiter Klasse die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes nicht beeinträchtigt. Als Stromquelle dient die sekundäre (Hochspannungs-)Spule eines kleinen Induktionsapparates, als Anzeiger der Stromlosigkeit der Brücke ein Telephon, da ja ein Galvanometer auf Wechselstrom nicht reagiert. Die Elektroden bestehen aus Platin, das zur Ver-

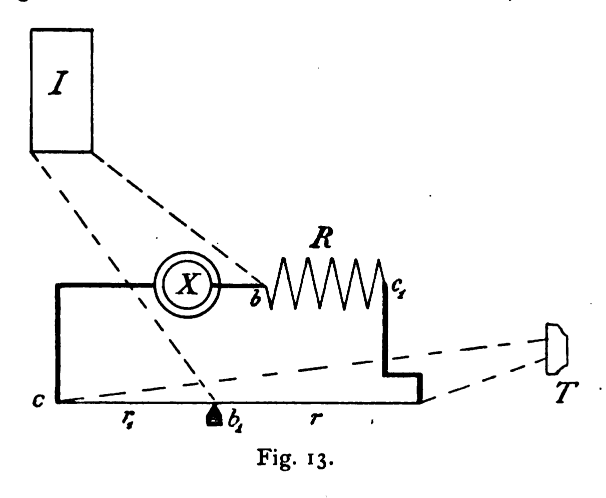


Fig. 13.

grösserung der Oberfläche elektrolytisch mit schwammförmigem Platin überzogen wurde.[1]) In Fig. 12 ist eine Messbrücke nach Kohlrausch dargestellt, die alle zur Messung nötigen Teile auf einem Brett von etwa 300×200 mm vereinigt enthält.

Ein Element E führt mittels Klemmen $a\,a_1$ der Induktionsspule I durch einen Wagnerschen Hammer intermittierenden Gleichstrom zu. Die sekundäre Spule ist einerseits mit b, wo der unbekannte Widerstand X mit dem regulierbaren R zusammenstösst, andererseits mit dem Schleifkontakt b_1 verbunden, der mit Hilfe einer Führungsschiene auf dem Platindraht $c\,c_1$

1) Näheres s. im III. Abschnitt.

gleitet. c und c_1 sind mit den zweiten Enden von X und R sowie mit dem Telephon T verbunden. Die Anordnung unterscheidet sich also in etwas von der ursprünglichen von Wheatstone (Fig. 9, S. 45), wie die schematische Skizze Fig. 13 erkennen lässt. Gruppierung und Bezeichnung sind hier dieselben wie in Fig. 12, nur dass X näher an R gerückt und beide etwas nach rechts verschoben sind, wodurch der Vergleich mit Fig. 9 erleichtert wird. Man sieht, dass Stromquelle und Nullinstrument vertauscht sind. Gemäss der Ableitung auf S. 45 müssen sich auch hier die hintereinandergeschalteten Widerstände des einen Zweiges zueinander verhalten wie die hintereinandergeschalteten des andern Zweiges, also $R:r = X:r_1$. Durch Vertauschung der Innenglieder erhält man wieder

$$R:X = r:r_1$$

d. h. wenn der Schleifkontakt den Widerstand des Messdrahtes so teilt, dass die Teilwiderstände sich verhalten wie die anliegenden Widerstände, so ist das Telephon stromlos, sowohl wenn die Stromquelle in $c c_1$ und das Telephon in $b b_1$ angeschlossen sind, als auch wenn beide vertauscht werden.

Das Verhältnis $r_1:r$, in welchem der Messdraht durch den Schleifkontakt geteilt wird, ist längs des Drahtes durch Ziffern bezeichnet; die Zahl 0,1 bedeutet also, dass der links von dieser Zahl liegende Teil des Drahtes $^1/_{10}$ so lang ist wie der Rest des Drahtes. Mit diesen Ziffern ist wegen der Beziehung $X = R \cdot \frac{r_1}{r}$ der Widerstand R zu multiplizieren, um X zu finden. Angenommen, der zu messende Widerstand betrage 10 Ohm, und man habe alle Spulen von R ausser der zweiten, die ebenfalls 10 Ohm Widerstand besitzt, kurzgeschlossen. Dann ist $\frac{R}{X} = 1$ und der Schleifkontakt kommt gerade in die Mitte zwischen C und c_1 zu stehen. Wenn der Messdraht 1 m lang ist und ein Einstellungsfehler von 1 mm gemacht wurde, so wird statt $\frac{500}{500}$ das Verhältnis $\frac{499}{501}$ gefunden, d. h. der Be-

obachtungsfehler beträgt etwa 0,2 Prozent. Schaltet man jetzt statt der Spule mit 10 Ohm eine solche mit 100 Ohm ein, so muss der Teilpunkt des Drahtes etwa 91 mm von c entfernt liegen; jetzt ändert ein Einstellungsfehler von 1 mm das Verhältnis von $\frac{91}{909}$ in $\frac{90}{910}$ oder $\frac{92}{908}$, was einen Beobachtungsfehler von $\pm\frac{1}{91}$ oder mehr als 1 Prozent ausmacht. Es ergibt sich hieraus die Regel, den Vergleichswiderstand R so nahe wie möglich gleich X zu machen.

Spezifischer Widerstand von Elektrolyten. Zur Berechnung des spezifischen Widerstandes ist es nötig die mittlere Entfernung zwischen den Elektroden und den mittleren Querschnitt des Leiters zu kennen. Ist l diese Entfernung in cm, q der Querschnitt in cm^2 und w der gefundene Widerstand in Ohm, so ist der spezifische Widerstand σ, auf Ohm und cm^3-Würfel bezogen $= \frac{w \cdot q}{l}$. Da die Ausmessung von l und q schwierig oder unmöglich zu sein pflegt, so schlägt man meistens einen indirekten Weg zur Ermittlung von $\frac{q}{l}$ ein. Wenn es eine Flüssigkeit gäbe, deren spezifischer Widerstand genau $= 1$ wäre, so wäre nur nötig, das benutzte Gefäss bei derselben Stellung der Elektroden mit dieser Flüssigkeit bis zum selben Niveau zu füllen und wiederum den Widerstand zu messen. Wäre dieser $= C$ Ohm, so wäre der gesuchte spezifische Widerstand $= \frac{w}{C}$. Man nennt C die Kapazität des Widerstandsgefässes. Zur Ermittlung von C kann man aber jede andere Flüssigkeit benutzen, deren spezifischer Widerstand bekannt ist; denn ist dieser $= \sigma_1$, so ist der Widerstand des mit dieser Flüssigkeit gefüllten Gefässes

$$w_1 = \sigma_1 \cdot C,$$

$$C = \frac{w_1}{\sigma_1}$$

und daher

$$\sigma = \frac{w}{C} = \frac{w\,\sigma_1}{w_1} \tag{7}$$

Folgende Tabelle nach **Kohlrausch** zeigt den spezifischen Widerstand einiger Lösungen, die zum Eichen von Widerstandsgefässen geeignet sind:

Tabelle V.
Spezifischer Widerstand einiger Lösungen bei 18°.

Gelöster Stoff	Schwefelsäure	Kochsalz	Chlorkalium	Gips
Konzentration	30 : 100 Wasser	gesättigt	74,6 g im Liter	gesättigt
σ	1,355	4,628	10,18	528,8

Um diese Zahlen mit den auf S. 42 angeführten vergleichen zu können, muss man sie mit 10^4 multiplizieren, da dort eine 10^4mal kleinere Einheit zu Grunde gelegt wurde. Die spezifischen Widerstände von Silber und von 30prozentiger Schwefelsäure bei 18° verhalten sich danach wie $0{,}016 : 10^4 \cdot 1{,}355$, oder wie 1 : 847000.

Einfluss der Temperatur. Mit wenigen Ausnahmen, die durch Einwirkung besonderer Umstände zu erklären und im übrigen nicht von Belang sind, nimmt der spezifische Widerstand der Elektrolyte mit steigender Temperatur ab, der Temperaturkoeffizient ist also negativ. Er beträgt innerhalb des Intervalls von 15 bis 20° für: 30prozentige Schwefelsäure —0,0164, gesättigte Kochsalzlösung —0,0221, normale Chlorkaliumlösung —0,0190, gesättigte Gipslösung —0,0266 pro Grad, bezogen auf die Normaltemperatur 18°, d. h. z. B. für gesättigte Kochsalzlösung ist $\sigma_{20^0} = \sigma_{18^0}(1 - 2 \cdot 0{,}0221) = 0{,}9558 \cdot \sigma_{18^0}$. Zum Vergleich sei bemerkt, dass der Temperaturkoeffizient der meisten Metalle dem Werte + 0,004 nahe kommt. Graphit und Gaskohle haben wie die Elektrolyte negative Koeffizienten.

Einfluss des Aggregatzustandes. **Faraday** war der Meinung, dass im Momente des Erstarrens die Elektrolyte auf-

hörten, Leiter des Stromes zu sein. Genauere Untersuchungen haben indessen gezeigt, dass der spezifische Widerstand der festen Elektrolyte sich weit unterhalb des Schmelzpunktes oft in durchaus messbaren Grenzen bewegt. Zwar erleidet der Widerstand mancher Stoffe beim Schmelzpunkt eine rapide Änderung, doch markiert sich bei anderen die Änderung des Aggregatzustandes durchaus nicht in der Kurve, die das Sinken des Widerstandes beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus darstellt. Der spezifische Widerstand verschiedener Glassorten bei 200 bis 300° wurde zu 9,8 bis 34×10^6, also immerhin einige zehnmillionenmal grösser als der von 30prozentiger Schwefelsäure bei 18° gefunden. Warburg konnte auch die Produkte der Elektrolyse des Glases nachweisen und zeigen, dass ihre Menge dem Faradayschen Gesetze entspreche.

Auch in dem Glühkörper des sogenannten Nernstlichtes findet elektrolytische Leitung statt. Der spezifische Widerstand dieses Körpers, der aus einem Gemisch verschiedener Oxyde, insbesondere des Magnesiums, Zirkoniums und Siliciums besteht, ist in der Kälte praktisch gleich unendlich, sinkt aber bei hellster Weissglut auf etwa 0,25. Die Änderung des spezifischen Widerstandes zwischen 600 und 1100° nimmt folgenden Verlauf:

t	600	700	800	900	1000	1100
σ	3300	620	155	54	54	10.

Dass die Leitung elektrolytisch vor sich geht, wird dadurch bewiesen, dass in dem Faden Metalle vom positiven zum negativen Pol wandern. Deshalb glüht auch das positive Ende des Fadens stärker als das negative, wo die Ausscheidung von Metall den Widerstand verringert. Brennt die Lampe in einer Atmosphäre von Wasserstoff, so wird der Faden durch die Reduktionserscheinungen am negativen Pol schnell zerstört.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Streng genommen ist als Leitvermögen oder Leitfähigkeit eines Körpers der reziproke Wert seines Widerstandes, $\frac{1}{w}$ anzusehen; es ist in-

dessen üblich, den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes $\frac{1}{\sigma} = \varkappa$, also die spezifische Leitfähigkeit als Leitfähigkeit schlechthin zu bezeichnen. Die (spezifische) Leitfähigkeit 1 hat danach ein Körper, der bei einem Querschnitt von 1 cm² und einem Widerstand von 1 Ohm die Länge von 1 cm besitzt, und die Leitfähigkeit eines beliebigen Körpers ist gleich der Länge in cm, die er haben muss, um bei einem Querschnitt von 1 cm² 1 Ohm Widerstand zu besitzen.

Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes. Da der spezifische Widerstand mit zunehmender Temperatur sinkt, so muss die Leitfähigkeit steigen: der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist positiv. Es lässt sich leicht zeigen, dass, wenn $-\Delta_w$ der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist, $\Delta_l = \frac{\Delta_w}{1 - \Delta_w}$ den Leitfähigkeitskoeffizienten darstellen muss. Die Werte Δ_w sind nicht so klein, dass $1 - \Delta_w = 1$ und damit $\Delta_l = \Delta_w$ gesetzt werden könnte.

Der Einfluss des Aggregatzustandes bedarf keiner Erläuterung.

Einfluss der Konzentration. Folgende Tabelle zeigt die Leitfähigkeit einiger Lösungen bei Konzentrationen von 5 bis 40 Prozent. Weder für gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Stoffe noch für verschieden starke Lösungen desselben Stoffes ist hier eine einfache Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konzentration zu erkennen.

Tabelle VI. Leitfähigkeit $\varkappa$ bei 18°.

Konz. %	HCl	H_2SO_4	KOH	KCl	$NaCl$	$AgNO_3$	$ZnSO_4$
5	0,395	0,209	0,172	0,069	0,067	0,026	0,019
10	0,630	0,392	0,315	0,136	0,121	0,048	0,032
15	0,745	0,543	0,425	0,202	0,164	0,068	0,042
20	0,762	0,653	0,499	0,268	0,214	0,087	0,047
30	0,662	0,740	0,542			0,124	0,044
40	0,515	0,680	0,450			0,157	

Die Leitfähigkeit steigt zunächst mit der Konzentration, aber langsamer als diese, und erreicht bei hohen Konzentrationen in der Regel ein Maximum, um mit weiter steigender Konzentration wieder zu fallen. Die Maxima liegen für

	HCl	H_2SO_4	KOH	$ZnSO_4$
bei	18,3	30,0	28,0	23,5 %
$\varkappa$:	0,767	0,740	0,544	0,0481

Das Wachsen der Leitfähigkeit würde noch stärker verlangsamt erscheinen, wenn die Konzentrationen statt auf gleiche Gewichte auf gleiche Volumina bezogen wären, was das Konsequenteste wäre, da ja auch dem Leitvermögen der Raumbegriff zu Grunde liegt.

Fünftes Kapitel.

Die Theorieen von Grotthus, Clausius und Arrhenius.

Schon Freiherr v. Grotthus, der 1805 die erste Theorie der elektrolytischen Elektrizitätsleitung aufstellte, nahm positive und negative Ladungen in den Elektrolyten an. Nach Grotthus kommt die „Wasserzersetzung“ folgendermaassen zu stande: Im Wassermolekül nimmt aus irgendwelchen Ursachen (z. B. Reibung) der Wasserstoff positive, der Sauerstoff negative Elektrizität auf. Am negativen Pol wird die Elektrizität des Wasserstoffs, am positiven die des Sauerstoffs neutralisiert, wodurch beide als Gase frei werden. Der am negativen Pol zurückbleibende negativ geladene Sauerstoff reisst nun von dem benachbarten Wassermolekül den Wasserstoff los, um damit Wasser zu bilden; der jetzt zurückbleibende Sauerstoff bemächtigt sich des Wasserstoffs des nächstfolgenden Moleküls Wasser und so fort, bis jedes Molekül Wasser vom negativen bis zum positiven Pol zersetzt worden ist.

Gegen diese Theorie erhob Clausius 1857 den Einwand, dass, wenn die Ionen im Molekül mit einer bestimmten Kraft zusammengehalten würden und die Leitung mit vorübergehender Trennung der Ionen verbunden wäre, zu dieser Trennung eine bestimmte elektromotorische Kraft erforderlich sei, unterhalb deren eine Leitung nicht zu stande kommen könne. Tatsächlich war es aber lange bekannt, dass in allen Fällen, wo wie im Silbervoltameter die Elektroden aus demselben Metall wie die Kationen gebildet werden, die kleinste elektromotorische Kraft hinreicht, um einen dauernden Strom hervorzubringen. Clausius folgerte daraus und bewies aus der kinetischen Theorie der Wärme, dass in einem Elektrolyten bereits vor dem Einleiten des Stromes ein geringer Teil der Moleküle in die Ionen zerfallen sei. Nach der kinetischen Wärmetheorie besteht die Wärme in heftigen Bewegungen der Moleküle, und für jede Molekülgattung hat bei einer bestimmten Temperatur diese Bewegung eine bestimmte mittlere Geschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit stellt den Mittelwert der Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle dar und es kommen bei einer gegebenen Temperatur alle Geschwindigkeiten zwischen 0 und ∞ vor, nur dass die meisten in der Nähe des Mittelwertes liegen. Einige wenige Moleküle besitzen also ausserordentlich hohe Geschwindigkeit und Temperatur, und da alle Verbindungen bei sehr hohen Temperaturen in ihre Bestandteile zerfallen, so muss ein ganz geringer Bruchteil des Elektrolyts schon bei Zimmertemperatur gespalten sein und die geringste Kraft hinreichen, die Bewegungen der Teilmoleküle entweder nach dem einen oder nach dem andern Pol hin abzulenken.

Irgend eine experimentelle Stütze für diese theoretisch kaum anfechtbaren Vorstellungen oder auch nur die Möglichkeit, sie experimentell zu prüfen, existierte lange Zeit nicht. Erst Arrhenius stellte 1887 die Theorie der elektrolytischen Leitung, indem er sie mit der van't Hoffschen Theorie der Lösungen in Verbindung brachte, auf eine breite experimentelle Grundlage.

Auch Arrhenius nimmt an, dass in einer den Strom leitenden Lösung der Elektrolyt schon durch die Auflösung partiell in seine Ionen zerfallen sei, jedoch in einem durchaus messbaren Betrage. Dieser Zerfall, der für alle Elektrolyte charakteristisch ist, wird als elektrolytische Dissoziation bezeichnet, als elektrolytische deshalb, weil er mit der Aufnahme positiver und negativer elektrischer Ladungen durch die Dissoziationsprodukte verbunden ist. Er unterscheidet sich dadurch wesentlich von andern chemischen Dissoziationen, wie z. B. dem Zerfall von Chlorammonium in Ammoniak und Chlorwasserstoff, dass hierbei die entstehenden Teilmoleküle unelektrisch bleiben. Damit hängt zusammen, dass die Produkte der elektrolytischen Dissoziation, im Gegensatze zu den auf andere Weise dissoziierten Stoffen, nicht in einem beliebigen Verhältnis gemischt vorkommen und nicht durch dieselben Mittel wie jene voneinander getrennt werden können. Denn es würden dabei die gewaltigen Kräfte, mit denen die entgegengesetzt geladenen Ionen sich anziehen, zu überwinden sein, und ein minimaler Überschuss der einen oder der andern Ionenart, der weit unterhalb der durch die Analyse erreichbaren Grenze der Nachweisbarkeit läge, würde in einer Lösung bereits derartig hohe elektrische Spannungen erzeugen, dass kein Isolator im stande wäre, ihren Ausgleich durch Zerstreuung oder Funkenentladung zu verhindern. Es lässt sich berechnen, dass ein Überschuss von nur 10^{-12} Grammäquivalenten, also z. B. von 0,000000035 mg Chlor in einem Liter Lösung (wenn diese einen annähernd kugelförmigen Raum erfüllt) der Lösung eine Spannung von rund 9000 Volt erteilen würde; man weiss, dass für die quantitative chemische Analyse erst eine millionenmal grössere Menge Chlor in Betracht kommen kann, während sich elektrometrisch die Ladung einer zehnmillionenmal kleineren Menge noch mit Sicherheit nachweisen lässt.

Die Theorie von Arrhenius begegnete anfänglich besonders bei den Chemikern hartnäckigem Widerspruch. Es erschien

widersinnig, in einer Kochsalzlösung freies Natrium anzunehmen, das sich in seinem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten, in der Wirkung auf Wasser, in Farbe und spezifischem Gewicht total von dem bekannten aus Kochsalz abscheidbaren Metall Natrium unterscheiden sollte, nur weil die Natriumionen mit elektrischen Ladungen behaftet seien, die doch sonst, z. B. in dem Stanniolbelag einer Leydener Flasche, keinerlei stoffliche Änderungen hervorzurufen vermögen. Indessen haben solche Bedenken die Beweiskraft einer grossen Anzahl von Tatsachen, die von Arrhenius und später von anderer Seite zu Gunsten der Dissociationstheorie geltend gemacht worden sind, bisher nicht erschüttern können, wenn auch zugegeben werden muss, dass noch mancherlei Widersprüche dringend der Aufklärung bedürfen. Es ist aber zu erwarten, dass die Fortschritte der physikalischen und der chemischen Forschung die noch rätselhaften Zusammenhänge zwischen chemischer und elektrischer Energie in ein logisches System bringen werden. Ein Versuch in dieser Richtung liegt bereits vor. Anknüpfend an den Elektronenbegriff, wollte Nernst die Ionen als chemische Verbindungen der Atome mit negativen oder positiven Elektronen ansehen. Nachdem jedoch der Beweis als geführt betrachtet werden kann, dass die „Masse" der Elektronen in Wahrheit nicht vorhanden und nur durch elektrodynamische Wirkungen vorgetäuscht ist, muss diese Vorstellung so lange fallen gelassen werden, als nicht von der Masse der Atome dasselbe nachgewiesen ist. Allerdings scheint die neuere Entwicklung der Physik auf die Elimination des Massenbegriffs und die Darstellung der Masse als Energiefunktion hinauszulaufen.

Chemische Eigenschaften der Ionen. Arrhenius hatte schon 1884 auf das unterschiedliche Verhalten des Eisens in Ferrocyankalium und in Salzen wie Ferrosulfat, Ferrochlorid hingewiesen. Letztere geben mit Alkalien Ferrohydroxyd, mit Soda Ferrocarbonat, mit Ferricyankalium Ferroferricyanid, mit Schwefelammonium Ferrosulfid, während Ferrocyankalium keine

einzige dieser Reaktionen zeigt. Der Unterschied erklärt sich sehr einfach, wenn man das, was man früher als „Eisenreaktion" bezeichnete, als eine Reaktion von Eisenionen ansieht. Da Ferrocyankalium keine Eisenionen bildet, wie ja Hittorf schon gefunden hat, so kann es nicht wie ein Körper reagieren, der seine Reaktionsfähigkeit dem Vorhandensein von Eisenionen verdankt. Allgemein ist zu vermuten, dass sich generelle Unterschiede im chemischen Verhalten der Elektrolyte und der Nichtelektrolyte zeigen, und dass graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit verschiedener Elektrolyte mit Unterschieden in der Leitfähigkeit parallel gehen werden. In der Tat greift flüssiger Chlorwasserstoff, der den Strom nicht leitet, Kaliumcarbonat nicht an, während die gutleitende wässerige Salzsäure dieses Salz stürmisch zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure, gleichfalls ein Nichtleiter, ist ohne Wirkung auf Eisen. Fette werden durch das schlechtleitende Ammoniak 200mal langsamer als durch Natrium- oder Kaliumhydroxyd verseift, deren Lösungen den Strom ungleich besser als Ammoniak leiten u. s. f. Freilich stösst man auch auf merkwürdige Ausnahmen von der Regel; so z. B. löst die nichtleitende Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol amalgamiertes Zink mit Leichtigkeit auf, während sie Magnesium, Eisen und Cadmium nicht angreift.[1])

Sehr stark tritt der Unterschied von Elektrolyten und Nichtelektrolyten in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten hervor. Reaktionen zwischen Elektrolyten pflegen fast momentan zu verlaufen, während Vorgänge, bei denen Nichtelektrolyte beteiligt sind, immer beträchtliche Zeiten in Anspruch nehmen. Die Erklärung vom Standpunkte der Dissoziationstheorie ist zunächst einfach, wenn man in den Elektrolyten vollständige Dissoziation voraussetzt, da dann die Komponenten, die eine neue Verbindung eingehen sollen, schon frei beweglich vorhanden sind, während die reagierenden Bestandteile der Nicht-

1) Vgl. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 6, 1—14 (1902). Ztschr. f. physik. Chem. 41, 499. 500.

elektrolyte erst von diesen getrennt werden müssen. Da aber die Leiter auch bei sehr unvollständiger Dissoziation, wie sie in konzentrierten Lösungen anzunehmen ist, den momentanen Reaktionsverlauf zeigen, so scheint der wesentliche, die Reaktionsgeschwindigkeit beherrschende Punkt die Schnelligkeit zu sein, mit der die verbrauchten Ionen durch erneute Abspaltung aus dem undissoziierten Anteil nachgebildet werden.

Sechstes Kapitel.

Beziehungen zwischen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, den Gasgesetzen und der neueren Theorie der Lösungen.

Die von van't Hoff ausgegangene Theorie der Lösungen beruht bekanntlich auf der Anwendung der Gasgesetze auf in Lösung befindliche Stoffe. Die Theorie von Arrhenius gründet sich auf eigentümliche Abweichungen, die sich zeigen, wenn diese Stoffe Elektrolyte sind. Wegen der Bedeutung, die der Theorie der Lösungen für dieses und für andere Kapitel der Elektrochemie zukommt, sollen die Gasgesetze und die von van't Hoff daraus abgeleiteten Folgerungen kurz in ihrem Zusammenhang dargestellt werden.

Die Gasgesetze. Die Lehre von den Gasen wird durch die drei fundamentalen Gesetze von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro beherrscht. Nach Boyle und Mariotte ist für eine gegebene (Gewichts-) Menge eines Gases das Produkt aus Volum (v) und zugehörigem Druck (p), gleiche Temperaturen vorausgesetzt, konstant

$$pv = p_1 v_1 = \text{konst.} \tag{8}$$

Zum Beispiel ist für 1 g Wasserstoff von 0^0, wenn man den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern misst, diese Konstante = 11,111. Aus dieser Konstante lässt sich für jeden Wert von p das zugehörige v und für jeden Wert von v

das zugehörige p berechnen, wobei v in Litern kommt, wenn p in Atmosphären gemessen war und umgekehrt. Beispielsweise nimmt 1 g Wasserstoff bei 0° und 0,1 Atm. Druck den Raum $\frac{11,111}{0,1} = 111,11$ l ein.

Gay-Lussac fand, dass das Produkt pv sich für jeden Grad um $\frac{1}{273}$ seines Wertes bei 0° ändert; dass also, wenn p und v Druck und Volum bei t^0 und p_0 und v_0 Druck und Volum bei 0° bedeuten

$$(9) \qquad pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Führt man anstatt t die sogenannte absolute Temperatur T, die von -273^0 Celsius an gezählt wird, ein, so wird

$$(10) \qquad pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{T-273}{273}\right) = \frac{p_0 v_0 T}{273}.$$

Entsprechend ist, wenn p_1 und v_1 Druck und Volum bei der absoluten Temperatur T_1 bedeuten,

$$(11) \qquad p_1 v_1 = \frac{p_0 v_0 T_1}{273}.$$

Durch Division von (10) und (11) kommt

$$(12) \qquad \frac{pv}{p_1 v_1} = \frac{T}{T_1} \text{ oder}$$

$$(13) \qquad \frac{pv}{T} = \frac{p_1 v_1}{T} = \text{konst.}$$

d. h. für dieselbe (Gewichts)- Menge Gas ist das Produkt aus Druck und Volum, dividiert durch die zugehörige absolute Temperatur, ebenfalls eine Konstante. Für 1 g Wasserstoff wird diese Konstante, wenn als Einheiten Atmosphäre, Liter und Celsiusgrade dienen, $= \frac{1 \times 11,111}{273} = 0,0407$. Man bezeichnet sie, da sie für jedes Gas verschieden ist, als individuelle Gaskonstante. Sie erlaubt, wenn von den drei Grössen p, v und T zwei gegeben sind, die dritte zu berechnen. Z. B. sei für 1 g Wasserstoff das Volum 1 Liter und der Druck 1 Atmo-

sphäre vorgeschrieben und es werde gefragt, bei welcher Temperatur diesen Bedingungen genügt werde. Dann ist $\frac{1 \times 1}{T} = 0,0407$, $T = \frac{1}{0,0407} = 24,6^{0}$ absolut oder in relativer Zählung $-248,4^{0}$.

Avogadro gab den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac eine allgemeinere Bedeutung, indem er den Satz aufstellte, dass gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Moleküle enthalten, oder dass umgekehrt äquimolekulare Mengen verschiedener Gase bei Gleichheit von Druck und Temperatur gleiche Volumina einnehmen. In Verbindung mit den beiden andern Gesetzen bedeutet dies, dass auch für äquimolekulare Mengen verschiedener Gase der Ausdruck $\frac{pv}{T}$ konstant bleibt. Man bezeichnet diese Konstante, die auf je ein Grammmolekül des fraglichen Gases bezogen wird (also auf 2,016 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 18,016 g Wasserdampf u. s. w.) als die allgemeine Gaskonstante und gibt ihr das Zeichen R. Sie würde unter Benutzung der oben verwendeten Einheiten $2,016 \times 0,0407 = 0,0820$ betragen. Gebräuchlicher ist es jedoch, den Druck in Grammen pro cm^2, das Volum in cm^3 zu messen. Da 1 Atm. = 1033 g Gewicht pro cm^2, 1 l = 1000 cm^3, so wird dann

$$\frac{pv}{T} = R = 1033 \times 1000 \times 0,0820 = 84744. \tag{14}$$

Für die Umwandlung dieser Zahl in c-g-s-Einheiten ist zu berücksichtigen, dass 1 g-Gewicht = 980,6 Dynen, also $\frac{pv}{T} = 980,6 \times 84744 = 83100000$ c-g-s-Einheiten ist.

Die allgemeine Gaskonstante ermöglicht, für jedes Gas eine der drei Grössen p, v und T zu berechnen, wenn zwei von ihnen gegeben sind, und wenn v das von einem Grammmolekül eingenommene Volum bedeutet. Sie hat aber noch einen tieferen Sinn, indem sie gleichzeitig die äussere Arbeit bezeichnet, die von einem Gramm-Molekül eines Gases geleistet

wird, wenn es bei konstantem Druck um 1° erwärmt wird und sich dadurch ausdehnt.

Allgemein ist Arbeit die Überwindung eines bestimmten Druckes (einer Kraft) über eine bestimmte Strecke und wird gemessen als Produkt dieser beiden Grössen. Dieser Definition entsprechen die gebräuchlichen Arbeitseinheiten des Meterkilogramms, des Centimetergramms und der Centimeterdyne (Erg, vgl. S. 41). Wenn eine Gasmenge sich nach allen Richtungen gleichmässig ausdehnt, so wäre dementsprechend die nach aussen geleistete Arbeit gleich dem ganzen auf seiner Oberfläche lastenden Druck, multipliciert mit dem durchschnittlichen Weg, den jeder Punkt der Oberfläche zurücklegt. Ist der Druck auf die Flächeneinheit p, so ist der ganze Druck auf die Oberfläche q pq und die Arbeit pqh, wenn die Oberfläche um den mittleren Weg h vorrückt. In diesem Ausdruck ist aber qh nichts anderes als die Volumvermehrung, die das Gas erfährt, und man ist dadurch der Mühe überhoben, die fortwährend wechselnde Oberfläche und den mittleren Weg zu ermitteln. Zu demselben Resultat führt übrigens die Betrachtung, wenn man die Ausdehnung nur nach einer Richtung, also in einem Gefäss mit einem senkrecht zur Ausdehnungsrichtung gleichbleibenden Querschnitt stattfindend denkt. Ein solches Gefäss ist ein einerseits offener Zylinder: die Volumvermehrung $\mathfrak{v}$ bewirkt hier ein Vorrücken der Oberfläche q um $\frac{\mathfrak{v}}{q}$, der zu überwindende Druck ist pq, also die Arbeit $pq \cdot \frac{\mathfrak{v}}{q} = p\mathfrak{v}$.

Die Ausdehnung eines Gasvolums v, das bei konstantem Druck von der Temperatur T auf $T+1$ erwärmt wird, ergibt sich aus Gleichung (13), wenn darin $p = p_1$ und $T_1 = T+1$ gesetzt wird; dann ist

$$\frac{v}{T} = \frac{v_1}{T+1}; \quad v_1 = \frac{T+1}{T} v$$

$$\mathfrak{v} = v_1 - v = \frac{T+1}{T} v - v = \frac{v}{T}.$$

Die äussere Arbeit, die ein Gas leistet, das unter dem gleichbleibenden Druck p bei der Temperatur T das Volum v einnimmt und auf $T+1$ erwärmt wird, ist demnach

$$A = p \cdot \frac{v}{T}.$$

Nehmen für dieselbe Gewichtsmenge desselben Gases Druck, Temperatur und Volum die Werte p_1, T_1 und v_1 an, so ist

$$A_1 = p_1 \cdot \frac{v_1}{T_1}.$$

Nach (13) ist $p\frac{v}{T} = p_1\frac{v_1}{T_1}$, folglich ist auch $A = A_1$, d. h. die Arbeit, die eine gegebene Gewichtsmenge Gas beim Erwärmen um 1^0 und bei konstantem Druck leistet, ist für jedes Gas eine Konstante. Endlich ergibt die Hinzuziehung des Avogadroschen Gesetzes, dass diese Arbeit auch für äquimolekulare Mengen verschiedener Gase konstant ist.

Da die Arbeit bei der Ausdehnung als das Produkt aus einem spezifischem Druck und einem Volum erscheint, so drängt sich von selbst eine aus solchen Grössen zusammengesetzte Arbeitseinheit auf. Wird p in Atmosphären, v in Litern gemessen, so ergibt sich als Einheit die Literatmosphäre als die Arbeit, die geleistet wird, wenn der Atmosphärendruck = 1033 g-Gewicht pro cm^2 über den Raum eines Liters zurückgedrängt wird. In dieser Einheit hat R den oben bereits berechneten Wert 0,0820. Die Zahl 84744 bezieht sich auf Centimetergramm, die Zahl 83100000 auf Centimeterdynen oder Erg. In kalorischem Maass nimmt R, da 1 Erg = $2{,}39 \times 10^{-8}$ g-Kalorieen, den Wert 1,98 an.

Die Konstante R ermöglicht ferner, die äussere Arbeit zu berechnen, die bei der Vergasung von einem Grammmolekül zu leisten ist. Nach Gleichung (14) ist das Volum eines Grammmoleküls $v = 84744 \cdot \frac{T}{p}\, cm^3$, wo p in g-Gewicht pro cm^2 zu messen ist. Um dies Volum unter dem Druck p zu entwickeln,

ist die Arbeit $pv = 84744\ T$ Centimetergramm $= 83100000\ T$ Erg $= 1{,}98\ T$ g-Kalorieen aufzuwenden.

Endlich kann man, allerdings nur mit Hilfe der Infinitesimalrechnung, aus R die Arbeit berechnen, die ein Grammmolekül eines Gases leistet, wenn es sich bei der absoluten Temperatur T von dem Volum v auf v_1 oder vom Druck p auf p_1 ausdehnt. Man erhält für diese Arbeit den Ausdruck

$$A = RT \ln \frac{v}{v_1} = RT \ln \frac{p}{p_1}. \tag{15}$$

Das Symbol ln bedeutet logarithmus naturalis (natürlicher Logarithmus). Man nennt so Logarithmen, die zur Basis die Zahl 2,71828 . . . besitzen. Um von diesen auf gewöhnliche (Briggsche) Logarithmen überzugehen, hat man $\ln \frac{p}{p_1}$ durch $\frac{\log \frac{p}{p_1}}{\log 2{,}71828}$ zu ersetzen.

Osmotischer Druck. Die besonderen Eigenschaften des gasförmigen Aggregatzustandes stehen offenbar mit der Tatsache in Zusammenhang, dass das Volum der Gasmoleküle im Verhältnis zu dem von ihnen eingenommenen Raume verschwindend klein ist. Nach der kinetischen Theorie beruht der Gasdruck auf Stössen der Moleküle gegen die Wände der einschliessenden Gefässe und ist der Zahl dieser Stösse in der Zeiteinheit proportional. Komprimiert man das Gas auf die Hälfte, so enthält der gleiche Raum die doppelte Anzahl Moleküle und der Druck beträgt das Doppelte des anfänglichen. Erst bei sehr weit getriebener Kompression macht sich das Eigenvolum der Moleküle bemerkbar, das den Spielraum für ihre freie Bewegung verkleinert, wodurch sie häufiger als dem Mariotteschen Gesetz entspricht die Gefässwand treffen und der Druck vergrössert erscheint. Für Wasserstoff hat man aus den Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz, die er beim Komprimieren zeigt, das Eigenvolum der Moleküle zu etwa $\frac{1}{6000}$ des Gasvolums bei 0^0 und Atmosphärendruck berechnet.

Durch pflanzenphysiologische Untersuchungen von de Vries wurde van't Hoff auf die grosse Analogie aufmerksam, die zwischen dem Gaszustand und dem Zustande gelöster Stoffe besteht. In verdünnten Lösungen ist gleichfalls der Raum, den die gelösten Moleküle zur Verfügung haben, ausserordentlich viel grösser als ihr eigenes Volum. Wie die Gasmoleküle strebt der gelöste Stoff nach einem grösseren Raum, diffundiert also mit einer gewissen Kraft aus einer Lösung in eine verdünntere oder in das reine Lösungsmittel. Wie die Gasmoleküle setzt er jeder Operation, die zu einer Verkleinerung des Volums der Lösung führt, einen Widerstand entgegen, gleich der Kraft, mit der er sich in das reine Lösungsmittel auszubreiten strebt. Diese Kraft äussert sich bei passender Anordnung als Druck und wird als der osmotische Druck der Lösung bezeichnet.

Das Ausdehnungsbestreben eines gelösten Stoffes, wie des Zuckers in der wässerigen Zuckerlösung, kann sich nicht etwa dadurch geltend machen, dass der Zucker das Wasser verlässt und in die Atmosphäre oder den leeren Raum übergeht; denn das Lösungsvermögen des leeren Raumes oder einer Gasmasse für Zucker ist nahezu gleich Null, was man gewöhnlich dahin ausdrückt, dass die Dampftension des Zuckers (bei Temperaturen, die in Betracht kommen) nahezu gleich Null sei. Nur wenn er in Wasser verteilt ist, vermag der Zucker eine beträchtliche Anzahl Moleküle in den Raum zu entsenden. Die Expansivkraft des gelösten Zuckers ist aber auch nicht ausreichend, die Lösung in kleine Teile zu zerreissen, da diese durch den sogenannten Binnendruck, der auf der gegenseitigen Anziehung der Wassermoleküle beruht und der nach Tausenden von Atmosphären zählt, zusammengehalten wird. Das Bestreben, die Lösung unter Bildung von Zwischenräumen zu zerreissen besteht jedoch und hat zur Folge, dass auf etwa angrenzendes Lösungsmittel eine Zugkraft ausgeübt wird, die dem osmotischen Druck numerisch gleich ist. Wenn nun Lösung und Lösungsmittel durch eine Zwischenwand getrennt sind, die für das Lösungsmittel, aber nicht für den gelösten Stoff durchlässig

ist, so wird das Lösungsmittel so lange durch die Wand in die Lösung gehen, als es nicht durch eine dem osmotischen Druck gleiche Gegenkraft daran verhindert wird.

Solche semipermeablen Wände sind es, die den flüssigen Inhalt der Pflanzenzellen, das Plasma, einschliessen. Das Plasma, von einer zarten halbdurchlässigen Haut eingehüllt, befindet sich in einem festen porösen Gehäuse, der Zellmembran, die es bei reichlichem Vorhandensein von Feuchtigkeit ganz ausfüllt. Wird die Zelle in eine Lösung gebracht, deren osmotischer Druck höher ist als der des Zellinhalts, so verliert sie Wasser, das Plasma zieht sich zusammen und trennt sich stellenweise von der Zellmembran (Plasmolyse, s. Fig. 14). Indem de Vries feststellte, welche Konzentration verschiedene Lösungen haben müssen, um in Zellen derselben Art eben Plasmolyse hervorzurufen, konnte er zeigen, dass äquimolekulare Lösungen von Nichtleitern gleichen osmotischen Druck haben („isotonisch“ sind), Lösungen von Elektrolyten aber, die mit Lösungen von Nichtleitern äquimolekular sind, verdünnt werden müssen, um mit diesen isotonisch zu sein. Tab. VII gibt für einige Lösungen die isotonischen Koeffizienten, d. h. die Volumina, in denen ein Grammäquivalent zu lösen ist, um isotonische Lösungen zu erhalten, wobei diese Zahl für Salpeter gleich 3 gesetzt wurde.

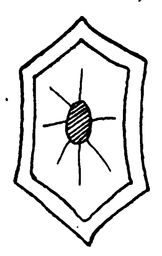
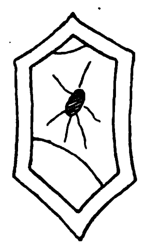



Fig. 14.

Tabelle VII.

Glyzerin	1,78	Kaliumjodid	3,04
Invertzucker	1,88	Natriumnitrat	3
Rohrzucker	1,81	Natriumjodid	2,90
Äpfelsäure	1,98	Natriumbromid	3,05
Weinsäure	2,02	Kaliumacetat	2,85
Zitronensäure	2,02	Kaliumbromid	3,05
Magnesiumsulfat	1,96	Kaliumsulfat	3,9
Kaliumnitrat	3	Calciumchlorid	4,05
Kaliumchlorid	3	Kaliumcitrat	4,74
Natriumchlorid	3		

Pfeffer erfand künstliche halbdurchlässige Zellen, indem er eine poröse Tonzelle mit Kupfersulfatlösung füllte und dann in Ferrocyankaliumlösung tauchte. Es bildet sich dann in dem Ton da, wo die Lösungen zusammentreffen, der bekannte braune Niederschlag von Ferrocyankupfer, der die Forderung der Semipermeabilität, ausser bei sehr hohen Drucken, einigermaassen erfüllt. Wird eine solche Zelle mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, verschlossen und mit einem Manometer versehen (s. Fig. 15), und so vorbereitet in reines Wasser gebracht, so dringt dieses in die Zelle, bis der dadurch entstehende hydrostatische Druck dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält.

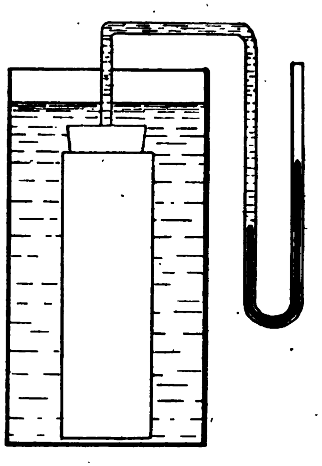


Fig. 15.

Mit diesem Apparat wurde gefunden, dass der osmotische Druck einer Zuckerlösung mit der Konzentration und der Temperatur steigt, wie Tabellen VIII u. IX zeigen.

Tabelle VIII.

Osmotischer Druck P einer Zuckerlösung von der Konzentration C.

C	P	$535 \times C$
1 Prozent	535	535
2 „	1016	1070
2,74 „	1518	1466
4 „	2082	2140
6 „	3075	3110

Tabelle IX.

Änderung des osmotischen Drucks 1 prozentiger Zuckerlösung mit der Temperatur

t	P in mm Hg	$\frac{505 \times T}{279,8}$
6,8	505	505
13,5	521	517
14,2	531	518
22,0	548	532.

Die dritten Kolumnen sind unter der Voraussetzung berechnet, dass die Steigerung des Druckes der Konzentration und der absoluten Temperatur direkt proportional erfolge. Die Übereinstimmung ist sehr gut in Tabelle VIII, weniger in Tabelle IX. Die merkwürdigste Gesetzmässigkeit ergibt sich aber, wenn man aus den Gasgesetzen den Druck berechnet, den der Zucker ausüben würde, wenn er in derselben Konzentration wie in der einprozentigen Lösung den Raum als Dampf erfüllte. Aus Formel (14) auf S. 61 folgt

$$p = 84744 \frac{T}{v} \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^2}.$$

Nimmt man der Einfachheit halber an, einprozentige Zuckerlösung enthalte 1 g Zucker in 100 cm³, so nimmt bei derselben Konzentration 1 Grammmolekül = 342,2 g einen Raum $v =$ 34220 cm³ ein. T ist bei 6,8° = 279,8 zu setzen und um den Druck statt in Grammen pro cm² in mm Quecksilber zu bekommen, ist noch mit $\frac{760}{1033}$ zu multiplizieren, da 1033 $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^2}$ = 760 mm Hg. Man erhält also

$$p = \frac{84744 \times 279{,}8 \times 760}{34220 \times 1033} = 502 \text{ mm Hg}.$$

Nahezu derselbe Druck, nämlich 505 mm Hg, war gefunden worden. Van't Hoff, der diese Rechnung zuerst anstellte, zog daraus den Schluss, dass die Stoffe in Lösung denselben Gesetzen unterliegen wie die Gase. Auch für die gelösten Stoffe ist das Produkt aus Druck und Volum eines Grammmoleküls, dividiert durch die absolute Temperatur, eine Konstante, die denselben numerischen Wert wie die Gaskonstante besitzt.

Beziehungen zwischen osmotischem Druck und andern Eigenschaften von Lösungen. Zur direkten Messung des osmotischen Drucks ist es Bedingung, Membranen von grosser Festigkeit und vollkommener Halbdurchlässigkeit zu besitzen, eine Forderung die meistens schwer zu erfüllen ist. Durch die theoretischen Entwicklungen von van't Hoff

und die ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen von Raoult und Beckmann sind jedoch sehr bequeme und zuverlässige Methoden begründet worden, die den osmotischen Druck auf indirektem Wege zu bestimmen gestatten.

Dampfdruckerniedrigung. Es war lange bekannt, dass der Dampfdruck von Lösungen kleiner ist als der des lösenden Stoffes. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist die Temperatur, bei der ihre Dampfspannung gleich dem normalen Atmosphärendruck, 760 mm, wird. Wird die Dampfspannung durch irgend etwas herabgesetzt, so siedet die Flüssigkeit erst bei einer höheren Temperatur, bei der die ursprüngliche Spannung wieder erreicht wird; deshalb gehen Erniedrigung des Dampfdrucks und Erhöhung des Siedepunkts parallel. Van't Hoff bewies 1886, dass die Dampfdruckerniedrigung dem osmotischen Druck proportional sein müsse. Elementar wurde derselbe Satz später von Arrhenius folgendermaassen abgeleitet.

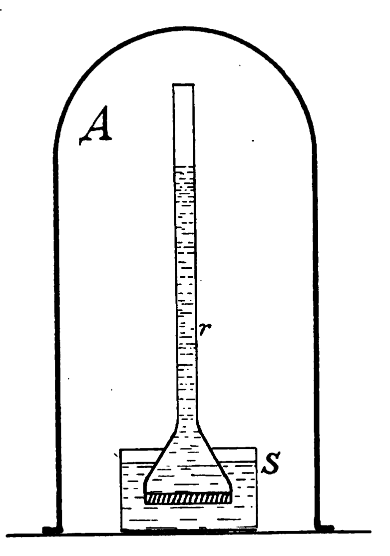


Fig. 16.
Nach Arrhenius.

Unter einer luftleer gepumpten Glocke A (Fig. 16) befinde sich eine mit Flüssigkeit gefüllte Schale S, in die die weite, mit einer semipermeabeln Membran verschlossene Öffnung eines Trichters taucht, der mit einem langen Steigrohr r versehen ist. Der Trichter sei mit der Lösung eines nicht flüchtigen Stoffes in derselben Flüssigkeit, die sich in der Schale befindet, gefüllt. Dann diffundiert Flüssigkeit aus der Schale durch die Membran und die Lösung steigt im Rohr r, bis Gleich-

gewicht eingetreten ist. Wenn dies der Fall ist, so ist erstens der hydrostatische Überdruck in r gleich dem osmotischen Druck, zweitens der Dampfdruck an der Oberfläche in S gleich dem an der Oberfläche in r plus dem aërostatischen Druck der Dampfsäule zwischen den beiden Niveaus. Man sieht bereits die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung, denn der osmotische Druck bestimmt die Steighöhe und diese ist das Maass für den Unterschied der Dampfdrucke. Es ergibt sich nun folgende Beziehung. Die Lösung enthalte 1 Molekül gelöste Substanz auf N Moleküle Lösungsmittel, wobei N eine gegen 1 sehr grosse Zahl sei, das Molekulargewicht des Lösungsmittels sei M, sein spezifisches Gewicht s, die Steighöhe h und die Dampfdrucke am unteren und oberen Niveau p bezw. p_1. Die Drucke mögen in Grammen pro cm^2, die Volumina in cm^3 gemessen werden. Nach den gemachten Voraussetzungen ist dann die Druckerniedrigung $p - p_1$ gleich dem Gewicht einer Dampfsäule von der Höhe h, dem Querschnitt 1 cm^2 und einem zwischen p und p_1 liegenden Druck, der, wenn p_1 wenig von p verschieden ist, gleich p oder p_1 gesetzt werden kann. Nach Gleichung (14) auf S. 61 ist bei T^0 das Volum eines Grammoleküls des dampfförmigen Lösungsmittels, also von M g, $= 84744 \frac{T}{p} cm^3$, 1 cm^3 wiegt also $M : 84744 \frac{T}{p} = \frac{pM}{84744\, T}$ und h cm^3 wiegen $\frac{hpM}{84744\; T}$ g.

Der osmotische Druck P, der ja auch den Gasgesetzen folgt, ist $= \frac{84744\, T}{V}$ g/cm^2, wenn 1 Grammmolekül der gelösten Substanz das Volum V einnimmt. Nach der Voraussetzung war 1 Grammmolekül in N Grammmolekülen $=$ $N \cdot M$ g Lösungsmittel vom spez. Gew. s, also in $\frac{N \cdot M}{s}$ cm^3 gelöst. Da die Lösung sehr verdünnt angenommen wurde, so

kann diese Grösse als das Volum der Lösung selbst betrachtet werden, und es wird

$$P = \frac{84\,744\, T \cdot s}{N \cdot M} \text{ g/cm}^2.$$

Der hydrostatische Überdruck, das Gewicht einer aus der Lösung gebildeten Säule von h cm Höhe und 1 cm² Querschnitt, ist hs g/cm² und soll nach der Voraussetzung dem osmotischen Druck P gleich sein, so dass

$$hs = \frac{84\,744\, Ts}{NM},$$

$$h = \frac{84\,744\, T}{NM}.$$

Nach dem oben für $p - p_1$ abgeleiteten Wert $\frac{h\,p\,M}{84\,744\,T}$ wird $h = (p - p_1) \cdot \frac{84\,744\, T}{p\,M}$ und die Gleichsetzung der beiden Werte für h ergibt

$$(p - p_1) \frac{84\,744\, T}{pM} = \frac{84\,744\, T}{NM},$$

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{1}{N}. \tag{16}$$

Die linke Seite dieser Gleichung gibt den Unterschied der Dampfdrucke von Lösungsmittel und Lösung im Verhältnis zu dem Dampfdruck des Lösungsmittels oder die relative Dampfdruckerniedrigung, die rechte das Verhältnis der Anzahl der gelösten zur Anzahl der lösenden Moleküle. Da der osmotische Druck (in sehr verdünnten Lösungen) diesem Verhältnis proportional ist, so muss auch $p - p_1$, die Dampfdruckerniedrigung, proportional dem osmotischen Druck sein.

Die Messung geringer Unterschiede zweier Dampftensionen ist so schwierig, dass die experimentelle Begründung und die praktische Verwertung des Gesetzes von van't Hoff mindestens beträchtlich verzögert worden wäre, wenn nicht exaktere Methoden zur indirekten Messung des osmotischen Druckes aufgefunden

worden wären. Schon 1870 hatte Guldberg theoretisch und 1878 Raoult experimentell bewiesen, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung mit der Erniedrigung des Dampfdruckes parallel gehe. Arrhenius bewies dasselbe für die Siedepunktserhöhung, und damit war die Messung des osmotischen Drucks auf die Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen, die der genauesten Messung zugänglich sind, zurückgeführt.

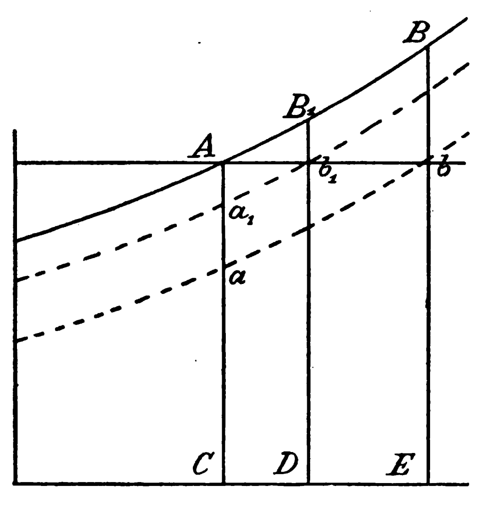


Fig. 17.

Siedepunktserhöhung. In Fig. 17 sei der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Kurve AB dargestellt, indem die Drucke als Ordinaten, die Temperatur als Abscissen aufgetragen sind. Der Dampfdruck einer Lösung wird dann durch eine Kurve ab wiedergegeben, die AB parallel laufen muss, da ja nach Gleichung (16) die Erniedrigung aA nur von der gewählten Konzentration, also insbesondere nicht von der Temperatur abhängig ist und deshalb $aA = bB$ u. s. f. sein muss. Für eine n-mal schwächere Lösung wäre die Dampfdruckkurve $a_1 b_1$ und die Erniedrigung $b_1 B_1 = \frac{1}{n} bB = \frac{1}{n} aB$. Läge bei A der

Siedepunkt, so wäre AC der Atmosphärendruck, die Gerade Ab, parallel zur Abscisse gezogen, würde auch die andern Kurven in ihrem Siedepunkt schneiden und die Siedepunkterhöhungen wären Ab_1 und Ab. Nun werden für kleine Temperaturdifferenzen die Kurven AB, ab, a_1b_1 gerade Linien und aus der Ähnlichkeit der Dreiecke AbB und Ab_1B_1 folgt $bB:b_1B_1 = Ab:Ab_1$, oder da $b_1B_1 = \frac{1}{n}bB$, auch $bB:\frac{1}{n}bB = Ab:Ab_1$ und $Ab:Ab_1 = n:1$, d. h. die Siedepunktserhöhungen verhalten sich wie die Konzentrationen oder wie die osmotischen Drucke.

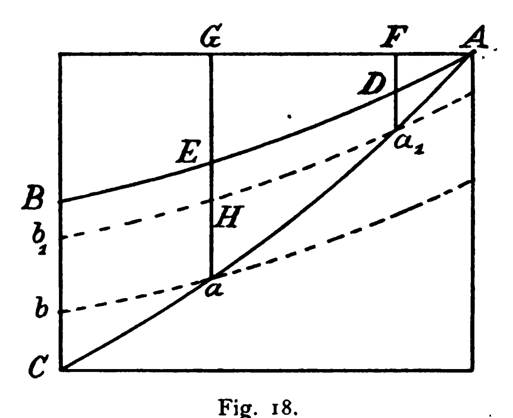


Fig. 18.

Gefrierpunktserniedrigung. Der Gefrierpunkt eines Körpers ist die Temperatur, bei welcher der feste und der geschmolzene Körper dauernd nebeneinander existieren können, d. h. im Gleichgewicht sind. Die Bedingung für dieses Gleichgewicht ist die Gleichheit der Dampfspannungen des festen und des flüssigen Körpers, denn solange diese Spannungen verschieden sind, muss die Phase mit höherer Dampfspannung in die mit niederer übergehen. Für Wasser liegt das Gleichgewicht bei 0°; bei dieser Temperatur ist die Dampfspannung von Wasser und Eis dieselbe. Unterhalb 0° besitzt Wasser einen höheren Dampfdruck als Eis, weshalb „unterkühltes" Wasser neben Eis nicht existieren kann. Umgekehrt kann Eis bei Temperaturen

weit unter 0° nicht neben gesättigter Kochsalzlösung existieren, deren Dampfdruck weit unter den des Eises bei 0° herabgedrückt ist. Dass der Gefrierpunkt von Lösungen allgemein proportional der Konzentration erniedrigt werden muss, zeigt wiederum die graphische Darstellung Fig. 18. AB sei die Dampfdruckkurve für das flüssige Lösungsmittel, AC die für das feste, $a_1 b_1$ und ab die Kurven für zwei Lösungen, deren Konzentrationen im Verhältnis $1:n$ stehen, so dass nach (16) $Da_1 = \frac{1}{n} Ea$ wird. Dann liegt bei A der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, bei a_1 und a die Gefrierpunkte der beiden Lösungen und die Erniedrigungen sind AF bezw. AG. Aus der Ähnlichkeit der Dreiecke Aa_1D und AaE einerseits, ADF und AEG anderseits folgt $AF : AG = Da_1 : Ea = \frac{1}{n}$.

Beziehung zur Schmelz- und Verdampfungswärme. Aus Fig. 17 S. 72 erkennt man ohne weiteres, in welcher Beziehung die Siedepunktserhöhung zur Dampfdruckerniedrigung steht. Es ist nämlich, wenn man Winkel BAb mit α bezeichnet, die Siedepunktserhöhung $Ab = \frac{bB}{\operatorname{tg}\alpha}$. bB ist die Dampfdruckerniedrigung und α der Winkel, den die Druckkurve mit der Abscisse bildet. Nach einer Gleichung der mechanischen Wärmetheorie kann man für $\operatorname{tg}\alpha$[1]) den Ausdruck $\frac{\lambda p}{RT^2}$ setzen, in welchem λ die Verdampfungswärme von einem Grammmolekül und p den Dampfdruck des verdampfenden Stoffes bedeutet. Da ferner nach Gleichung (16) $bB = p - p_1 = p \cdot \frac{1}{N}$, so erhält man

$$Ab = \frac{p \cdot RT^2}{N \quad \lambda p} = \frac{RT^2}{N\lambda}$$

als den Ausdruck für die Siedepunktserhöhung, wenn 1 Gramm-

1) Genau genommen für den Differentialquotienten des Drucks nach der Temperatur, der aber unter den gemachten Voraussetzungen mit $\operatorname{tg}\alpha$ zusammenfällt.

mokül in N Grammmokülen Lösungsmittel gelöst ist. In der Regel gibt man die Siedepunktserhöhung an für den Fall, dass 1 Grammmokül nicht in N, sondern in 100 Grammmolekülen gelöst ist. Die Formel geht dann über in $\frac{RT^2}{100\lambda}$, und wenn R nach S. 63 gleich 1,98 oder rund 2 Kalorien gesetzt wird, in den Ausdruck $\frac{0{,}02\,T^2}{\lambda}$. Bezeichnet M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ist die Erhöhung E, wenn ein Gramm-

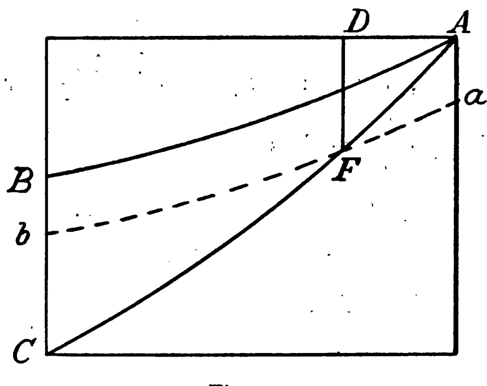


Fig. 19.

molekül statt in 100 Grammmmolekülen ($100 \times Mg$) in 100 Gramm Lösungsmittel gelöst wird, offenbar M-mal grösser, also $\frac{M \cdot 0{,}02\,T^2}{\lambda}$. Ist ferner l die Verdampfungswärme von 1 g, so ist $\lambda = M \cdot l$. Es ist deshalb die „molekulare Siedepunktserhöhung"

$$(17) \qquad E = \frac{M \cdot 0{,}02\,T^2}{Ml} = \frac{0{,}02\,T^2}{l}.$$

Ein ganz analoger Ausdruck lässt sich für die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" ableiten. In Fig. 19 bedeute AB wieder die Dampfdruckkurve für das flüssige, AC für das feste Lösungsmittel und ab für die Lösung, so dass EF die Dampfdruckerniedrigung und AD die Gefrierpunktserniedrigung be-

deutet. Der Winkel DAE möge mit α, Winkel DAF mit β, der Dampfdruck des flüssigen Lösungsmittels mit p und der des festen mit P bezeichnet werden. Dann ist

$$\mathrm{tg}\beta DA = DF = EF + ED = EF + \mathrm{tg}\alpha DA$$

$$DA(\mathrm{tg}\beta - \mathrm{tg}\alpha) = EF$$

$$DA = \frac{EF}{\mathrm{tg}\beta - \mathrm{tg}\alpha}.$$

Für $\mathrm{tg}\beta$ ist analog wie vorhin zu setzen $\frac{(\lambda + u)P}{RT^2}$, wo u die Schmelzwärme von einem Grammmolekül des schmelzenden Stoffes bezeichnet, für $\mathrm{tg}\alpha$ entsprechend $\frac{\lambda p}{RT^2}$, für EF nach Gleichung (16) $p \cdot \frac{1}{N}$, so dass

$$DA = \frac{p}{N\left(\frac{(\lambda + u)P}{RT^2} - \frac{\lambda p}{RT^2}\right)}.$$

Da beim Gefrierpunkt $P = p$, so geht dieser Ausdruck über in

$$DA = \frac{p}{N\frac{up}{RT^2}} = \frac{RT^2}{Nu}$$

und schliesslich erhält man für die Erniedrigung beim Auflösen von einem Grammmolekül in 100 g Lösungsmittel — für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung — die Formel

$$E = \frac{0{,}02\,T^2}{u}, \tag{18}$$

wo u jedoch nicht die molekulare, sondern die Schmelzwärme von 1 g des Lösungsmittels ausdrückt.

Bestimmung des Molekulargewichtes. Aus den Formeln (17) und (18) lassen sich die Werte für E leicht berechnen. Für Wasser ist beispielsweise die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, da seine Schmelzwärme 80,1 cal. beträgt, $E = \frac{0{,}02 \cdot 273^2}{80{,}1} = 18{,}6^0$ oder genauer, wenn $R = 1{,}98$ cal. ge-

setzt wird, 18,4°. Wird nun eine beliebige Menge m g einer Substanz vom Molekulargewicht X in q g Lösungsmittel gelöst, so ist die beobachtete Erniedrigung oder Erhöhung $E_1 = \frac{100\ Em}{Xq}$, da E sich auf die Auflösung von X g in 100 g bezieht. Hieraus folgt das Molekulargewicht

$$X = \frac{100\ Em}{E_1 q} \tag{19}$$

Umgekehrt lässt sich, wenn X als bekannt angesehen wird, aus Gleichung (19) die Grösse E berechnen und mit der aus (17) oder (18) berechneten vergleichen. Wenn die Formeln die Prüfung aushalten sollen, so müssen beide Wege zu demselben Wert für E führen. Dies ist nun für eine sehr grosse Zahl von gelösten Substanzen und Lösungsmitteln allerdings der Fall, wenn verdünnte Lösungen zur Untersuchung kommen. In konzentrierten Lösungen machen sich Abweichungen bemerkbar, die dem Sinne und der Grössenordnung nach dem abnormen Verhalten stark komprimierter Gase (s. S. 64) entsprechen. So beträgt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer wässerigen Rohrzuckerlösung mit 342,2 g Zucker im Liter 27,0 statt 18,4°, der osmotische Druck steigt also sehr viel stärker, als dem Mariotteschen Gesetze entspricht. Als Regel kann gelten, dass man, um normale Zahlen zu erhalten, nicht mehr als 0,04 g-Moleküle in 100 g Lösungsmittel lösen darf. In Tabelle X sind für eine Anzahl von Lösungsmitteln die nach Gleichung (18) aus der Schmelzwärme berechnete und die nach Gleichung (19) ermittelte molekulare Gefrierpunktserniedrigung zusammengestellt:

Tabelle X.

Lösungsmittel	T	u	$\frac{0{,}02\ T^2}{u}$	$\frac{XE_1 q}{100\ m}$
Wasser	273	80,1	18,6	18,5
Essigsäure	290	43,2	38,8	38,6
Ameisensäure	281,5	55,6	28,4	27,7
Benzol	277,9	29,1	53,0	50,0
Nitrobenzol	278,3	22,3	69,5	70,7

Beim Wasser ist die vorzügliche Übereinstimmung der dritten und vierten Spalte allerdings nur dadurch erreicht worden, dass eine Reihe von Bestimmungen, die ganz abnorme Werte ergeben, nicht berücksichtigt sind. Welcher Art diese Ausnahmen sind, zeigt die folgende Tabelle, in der nach der Formel (19) die Werte von E für wässerige Lösungen berechnet sind.

Tabelle XI.

Methylalkohol	17,3	Äther . . .	16,6	Natronlauge .	36,2
Äthylalkohol .	17,3	Ammoniak .	19,9	Kaliumchlorid	33,6
Glyzerin . .	17,1	Anilin . . .	15,3	Natriumchlorid	35,1
Rohrzucker .	18,5	Oxalsäure . .	22,9	Calciumchlorid	49,9
Ameisensäure	19,3	Salzsäure . .	39,1	Bariumchlorid	48,6
Phenol . . .	15,5	Salpetersäure .	35,8	Kaliumnitrat .	30,8
Essigsäure .	19,0	Schwefelsäure	38,2	Magnesiumsulfat	19,2
Buttersäure .	18,7	Kalilauge . .	35,3	Kupfersulfat .	18,0

Wie man sieht, geben nur die organischen Verbindungen und von den anorganischen Ammoniak, Magnesiumsulfat und Kupfersulfat normale, nahe bei 18,4° liegende Zahlen. Für die meisten anorganischen Säuren, Basen und Salze betragen die Erniedrigungen rund das 2 bis 3 fache der aus der beobachteten Erniedrigung E_1 und der chemischen Molekularformel berechneten. Das bedeutet im Sinne der van't Hoffschen Theorie zunächst, dass der osmotische Druck, den diese Verbindungen in wässeriger Lösung ausüben, 2 bis 3 mal höher ist, als er sein sollte, wenn alle Stoffe in Lösung dem Gesetz von Avogadro gehorchten. Van't Hoff gab daher der Gasgleichung, um sie auf Lösungen anwenden zu können, die Form $pv = iRT$, wo i ein individueller, von der Natur der gelösten Substanz und der Konzentration abhängiger Faktor ist, der normalerweise den Wert 1 haben sollte.

Der Faktor i und der Dissoziationsgrad. Arrhenius beseitigte durch seine Hypothese den scheinbaren Widerspruch, der in dem Verhalten der wässerigen Lösungen lag. Wenn die Moleküle der Elektrolyte zu einem namhaften Betrage in einzelne Ionen zerfallen sind, so muss die Molekülzahl in

einer gegebenen Menge des Elektrolyten grösser sein, als sich aus der chemischen Molekularformel des Elektrolyten berechnet. Bezeichnet α den dissoziierten Teil des Elektrolyten, so dass von n Molekülen αn dissoziiert sind (wo α einen echten Bruch bedeutet), und entstehen k Ionen aus jedem zerfallenden Molekül, so ist der undissoziierte Anteil $n - \alpha n$, die Zahl der entstandenen Ionen $\alpha n k$, also die Summe der als Moleküle wirkenden Individuen $n - \alpha n + \alpha n k = n[1 + (k - 1)\alpha]$. Für $\alpha = 0$ wird dieser Ausdruck $= n$, für $\alpha = 1$ (vollständige Dissoziation) geht er über in nk. Der Faktor i wird in diesem Fall identisch mit der Zahl der Ionen, in die der Elektrolyt zerfällt; im übrigen muss er mit dem Dissoziationsgrad α durch die Beziehung

$$i = 1 + (k - 1)\alpha \tag{20}$$

verknüpft sein.

Ein Blick auf die Tabelle XI lässt vermuten, dass Salzsäure und Schwefelsäure in dem Zustande wie sie zur Untersuchung kamen, vollständig dissoziiert waren, die Salzsäure in Ionen $H^{\cdot}$ und Cl', die Schwefelsäure in $H^{\cdot}$ und HSO_4'; da doppelt so viel Moleküle wirkten, als in der Berechnung vorausgesetzt worden waren, so war die auf ein Molekül zurückgeführte Erniedrigung tatsächlich durch zwei Moleküle hervorgerufen, also zweimal so gross ausgefallen, als berechnet worden war. Die Zahlen für Calciumchlorid und Bariumchlorid nähern sich dem Werte $3 \times 18{,}4$ und zeigen an, dass diese Salze grösstenteils in Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl', Cl' bezw. $Ba^{\cdot\cdot}$, Cl', Cl' zerfallen waren.

Siebentes Kapitel.

Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante.

Äquivalentleitfähigkeit. Das spezifische Leitvermögen $\varkappa$ (s. S. 53) einer Lösung wächst im allgemeinen mit der Konzentration des aufgelösten Elektrolyten, aber nicht der Konzentration proportional. Das heisst, wenn Lösungen, die q, q_1, q_2 u. s. f. g im cm³ enthalten, das Leitvermögen $\varkappa$, bezw. $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ u. s. f. besitzen, so sind die Quotienten $\frac{\varkappa}{q}$, $\frac{\varkappa_1}{q_1}$, $\frac{\varkappa_2}{q_2}$, u. s. f. untereinander verschieden und zwar werden sie um so grösser, je kleiner der Nenner wird. Herrschte Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Konzentration, so würden diese Quotienten die Leitfähigkeit einer Lösung mit 1 g im cm³ bedeuten und unter sich gleich sein; da eine solche Proportionalität nicht stattfindet, so geben sie nur eine rechnerische Beziehung an.

Wegen anderer theoretischer Beziehungen ist es von Vorteil, nicht die auf die Konzentration von 1 g im cm³, sondern von einem Gramm-Äquivalent im cm³ reduzierte spezifische Leitfähigkeit zu kennen, also die Zahlen, die durch Multiplikation der Quotienten $\frac{\varkappa}{q}$ u. s. f. mit dem Äquivalentgewicht des Elektrolyten erhalten werden. Diesen Zahlen, die man als das Äquivalentleitvermögen des Elektrolyten bei der gegebenen Konzentration bezeichnet, kommt natürlich noch weniger eine reale Bedeutung zu als den Quotienten $\frac{\varkappa}{q}$, denn es gibt keinen Elektrolyten, den man auf die Konzentration von einem Grammäquivalent im cm³ bringen könnte. Da sie durch Multiplikation der Quotienten $\frac{\varkappa}{q}$, $\frac{\varkappa_1}{q_1}$ usw. mit demselben Faktor entstanden sind, so stehen sie untereinander in demselben Verhältnis wie jene Quotienten, das Äquivalentleitvermögen wächst also mit steigender Verdünnung.

Die Berechnung des Äquivalentleitvermögens vereinfacht sich, wenn die Konzentration schon in Grammäquivalenten angegeben ist. Die Chemiker nennen eine Lösung normal, wenn sie ein Grammäquivalent, und m fach normal, wenn sie m Grammäquivalente im Liter enthält. Im cm³ enthält daher eine m fach normale Lösung $\frac{m}{1000}$ Grammäquivalente und um auf ein Grammäquivalent im cm³ zu reduzieren, muss durch $\frac{m}{1000}$ dividiert oder mit $\frac{1000}{m}$ multipliziert werden. Folgende Tabelle nach Kohlrausch gibt das Äquivalentleitvermögen $\varLambda = \frac{1000\,\varkappa}{m}$ wässeriger Lösungen bei 18°.

Tabelle XII.

m	KCl	NaCl	KNO_3	$\frac{1}{2}MgSO_4$	HCl	$\frac{1}{2}H_2SO_4$
0	130,1	109,0	126,5	117	383	388
0,0001	129,1	108,1	125,5	111	—	—
0,0002	128,8	107,8	125,2	109	—	—
0,0005	128,1	107,2	124,4	105	—	368
0,001	127,3	106,5	123,6	100	377	361
0,002	126,3	105,6	122,6	94	376	351
0,005	124,4	103,8	120,5	85	373	330
0,01	122,4	102,0	118,2	77	370	308
0,02	120,0	99,6	115,2	68	367	286
0,05	115,8	95,7	109,9	57	360	253
0,1	112,0	92,0	104,8	50	351	225
0,2	108,0	87,7	98,7	44	342	214
0,5	102,4	80,9	89,2	35	327	205
1	98,3	74,3	80,5	29	301	198

Um die auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Werte von $\varLambda$ zu kennzeichnen, versieht man $\varLambda$ mit einem Zahlenindex, der die Anzahl v der Liter ausdrückt, in der ein Grammäquivalent gelöst ist. Nach der Definition von m ist dann $v = \frac{1}{m}$. So bedeutet $\varLambda_{10}$ das Äquivalentleitvermögen einer

Lösung, die ein Grammäquivalent in 10 Litern gelöst enthält oder die $^1/_{10}$ normal ist ($m = 0{,}1$).

Berechnung des Dissoziationsgrades. Die Betrachtung der Vertikalreihen in Tabelle XII lehrt, dass die Werte von $\varLambda$ mit steigender Verdünnung zuerst ziemlich beträchtlich, schliesslich aber immer langsamer wachsen, so dass die Annahme gerechtfertigt ist, dass sie sich einem Grenzwerte, der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\varLambda_\infty$, nähern, den man durch graphische Extrapolation aus den gemessenen Werten von $\varLambda_1$ bis $\varLambda_{10000}$ ermitteln darf. Auf dieses eigentümliche Verhalten der Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung gründete Arrhenius seine Hypothese. Clausius hatte angenommen, dass nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der Moleküle in jedem Augenblick in Ionen zerfallen sei. Arrhenius schloss aus dem Wachsen der Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, dass die Dissoziation beim Verdünnen zunehme. Das Maximum, dem die Äquivalentleitfähigkeit offenbar zustrebt, kann nur der Verdünnung entsprechen, bei der die Dissoziation vollständig ist, und da in den verdünntesten Lösungen der guten Leiter, die untersucht wurden, dieses Maximum fast erreicht ist, so muss in diesen eine fast vollständige Dissoziation angenommen werden. Der Dissoziationsgrad bei einer gegebenen Verdünnung v, d. h. das Verhältnis der Zahl der dissoziierten zur Gesamtzahl der gelösten Moleküle, ist einfach gleich dem Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit bei der Verdünnung v zu der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung:

$$\alpha = \frac{\varLambda_v}{\varLambda_\infty}. \tag{21}$$

Wie S. 79 gezeigt worden ist, muss andererseits, wenn die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen im Sinne der Dissoziationshypothese erklärt werden, die Beziehung bestehen

$$i = 1 + (k - 1)\,\alpha$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1},$$

wo der van't Hoffsche Faktor i das Verhältnis von beobachteter zu berechneter molekularer Gefrierpunktserniedrigung $\frac{E_{beob.}}{E_{ber.}}$ darstellt. Arrhenius konnte aus den damals bekannten Daten für Λ und E an mehr als 100 Beispielen die Übereinstimmung der auf den beiden Wegen berechneten Werte von α nachweisen. Tabelle XIII gibt diese Werte für eine Reihe von Lösungen von guten und schlechten Leitern. Unter $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ steht der aus dem Leitvermögen, unter $\frac{i-1}{k-1}$ der aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Wert von α.

Tabelle XIII.

Basen	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$\frac{i-k}{k-1}$	Säuren	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$\frac{i-k}{k-1}$	Salze	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$\frac{i-k}{k-1}$
Bariumhydroxyd	0,84	0,85	Salzsäure	0,90	0,98	Chlorkalium	0,86	0,82
Calciumhydroxyd	0,80	0,80	Salpetersäure	0,92	0,94	Kaliumacetat	0,83	0,86
Natriumhydroxyd	0,88	0,96	Schwefelsäure	0,60	0,53	Kaliumkarbonat	0,69	0,63
Kaliumhydroxyd	0,93	0,91	Phosphorsäure	0,08	0,44	Kaliumsulfat	0,67	0,56
Ammoniak	0,01	0,03	Ameisensäure	0,03	0,04	Kupfersulfat	0,35	0,03
Methylamin	0,03	0,00	Oxalsäure	0,25	0,13	Quecksilberchlorid	0,05	0,11
Anilin	0,00	0,17						

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen so vollkommen, dass die wenigen Abweichungen, die über Versuchsfehler beträchtlich hinausgehen, als Ausnahmen erscheinen, die auf besondere Umstände zurückgeführt werden müssen. In der Tat ist es z. B. vom Kupfersulfat bekannt, dass es in Lösungen Doppelmoleküle bildet. Trotz der Dissoziation, die sich aus dem Leitvermögen zu 0,35 berechnet, ist daher die Gesamtzahl

der Moleküle + Ionen nicht sehr verschieden von der aus dem Molekulargewicht berechneten und die Gefrierpunktserniedrigung lässt kaum eine Dissoziation erkennen $\left(\frac{i-1}{k-1} = 0{,}03\right)$.

Dissociationskonstanten. Die Dissoziation eines binären (in zwei Ionen zerfallenden) Elektrolyten AB, dessen Ionen A und B sind, erfolgt nach dem Schema

$$AB \rightleftarrows A + B,$$

wobei die Pfeile andeuten, dass dieser Vorgang sich auch umkehren und nach der Gleichung

$$A + B = AB$$

verlaufen kann. Von solchen umkehrbaren Reaktionen sagt das Gesetz von Guldberg und Waage, dass der Umsatz in der einen Richtung dem Umsatz in der andern Richtung, also die Reaktion $AB = A + B$ der Reaktion $A + B = AB$ das Gleichgewicht hält, wenn das Produkt der „aktiven Massen" auf der einen Seite zu dem Produkt der „aktiven Massen" auf der andern Seite in einem bestimmten für jede Reaktion konstanten Verhältnis steht. Unter aktiver Masse eines Stoffes ist, wenn es sich um Gase handelt, der Partialdruck und wenn der Stoff sich in Lösung befindet, sein osmotischer Druck oder — unter Anwendung des Avogadroschen Satzes — seine molekulare Konzentration zu verstehen. Nach Guldberg und Waage muss daher, wenn C_{AB} die relative Anzahl der Moleküle AB in der Raumeinheit, C_A und C_B dieselben Zahlen für die Ionen A und B bezeichnen, die Gleichung bestehen

$$\frac{C_A\, C_B}{C_{AB}} = \text{konst.}$$

Wenn 1 Grammmolekül des Elektrolyten AB in φ cm³ gelöst ist und der Dissoziationsgrad α beträgt, so sind im cm³ $\frac{1-\alpha}{\varphi}$ Grammmoleküle, $\frac{\alpha}{\varphi}$ Grammionen A und ebensoviel

Grammionen B enthalten und es wird $C_A = C_B = \frac{\alpha}{\varphi}$, $C_{AB} = \frac{1-\alpha}{\varphi}$, so dass

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,\varphi} = \text{konst.}$$

Setzt man nach (21) $\alpha = \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}$, so erhält man

$$\frac{\Lambda_\varphi^{\,2}}{\Lambda_\infty^{\,2}\left(1 - \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}\right)\varphi} = \frac{\Lambda_\varphi^{\,2}}{\Lambda_\infty\,(\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi)\,\varphi} = \text{konst.}$$

Diese Beziehung, die von Ostwald zuerst ausgesprochen worden ist und die als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bezeichnet wird, hat sich für schwache Elektrolyte, z. B. Essigsäure, als vollkommen richtig erwiesen. Stark dissoziierte Leiter fügen sich jedoch dem Gesetz bisher nicht, so dass es scheint, als ob entweder hier das Massenwirkungsgesetz eine Modifikation erleidet, oder das Leitvermögen kein genaues Maass für den Dissoziationsgrad mehr bildet.

Einfluss des Lösungsmittels. Die Leitfähigkeit einer Lösung muss abhängig sein einerseits vom Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels, da ja angenommen wird, dass nur die dissoziierten Moleküle leiten, andererseits von der Reibung, die der Verschiebung der Ionen im Lösungsmittel entgegenwirkt. Bis in die neueste Zeit, wo noch andere stark dissoziierende Lösungsmittel aufgefunden worden sind, erschien das Wasser als der Ionisator par excellence, und man glaubte auch den Grund für das singuläre Verhalten des Wassers gefunden zu haben. Nernst wies 1894 darauf hin, dass Wasser unter allen bekannten Lösungsmitteln die grösste Dielektrizitätskonstante besitze, wodurch sein starkes Dissoziationsvermögen erklärt sei. Die Dielektrizitätskonstante eines Körpers bildet bekanntlich ein Maass für seine Fähigkeit, die gegenseitige Anziehung zweier entgegesetzt elektrisch geladener Leiter, zwischen die der Körper gebracht wird, herabzusetzen,

indem diese Anziehungskraft der Dielektrizitätskonstante des zwischen den Leitern befindlichen „Dielektrikums" umgekehrt proportional ist. Die Dielektrizitätskonstante D, bezogen auf den leeren Raum als Einheit, beträgt in runden Zahlen bei 18° für

	Wasser	Ameisensäure	Methylalkohol	Äthylalkohol
$D =$	81	60	33	25

	Chloroform	Benzol
$D =$	5	2,3

Die Arbeit, die aufgewendet werden muss, die entgegengesetzt geladenen Ionen voneinander zu trennen, sollte daher, wenn die Trennung durch Wasser erfolgt, kleiner sein als in jedem andern Fall. Die von Nernst untersuchten Lösungsmittel liessen tatsächlich einen Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen erkennen, indessen fanden Goodwin und Thompson 1899 eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante ($D = 22$ bei -34^{0}) für flüssiges Ammoniak, das mit einer Reihe von Salzen sehr gut leitende Lösungen bildet. So beträgt die Äquivalentleitfähigkeit von Silbernitrat-Ammoniaklösungen bei $-12,2^{0}$ und $v = 30$ Litern 134, bei $-16,4^{0}$ und $v = 110$ Litern 180, während wässerige Silbernitratlösungen selbst bei unendlicher Verdünnung und bei 18° nur ein Äquivalentleitvermögen von 117,8 erreichen. Offenbar hängt also das Dissoziationsvermögen gleichzeitig noch von anderen Ursachen ab, die den Einfluss der Dielektrizitätskonstante überwiegen können. Überhaupt scheinen die wässerigen elektrolytischen Lösungen ihre besonderen Eigenschaften spezifischen Eigentümlichkeiten des Wassers zu verdanken. Sehr bemerkenswert ist in dieser Hinsicht das Verhalten des von Walden und Centnerswer[1]) genau untersuchten flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel. Auch diese Substanz gibt mit salzartigen Körpern Lösungen, die den Strom oft besser als die entsprechenden wässerigen Lösungen leiten, und für

1) Zs. f. physikal. Chem. 39, 513. 1902.

die zwar das Gesetz von van't Hoff, aber weder der Satz von Arrhenius noch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gelten. Die Molekulargewichte der guten Elektrolyte werden sogar nach der Siedemethode meistens höher als normal gefunden, und die niedriger als normal gefundenen wachsen bei steigender Verdünnung, statt, wie die Dissoziationshypothese verlangt, zu fallen.

Achtes Kapitel.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und das Gesetz von Kohlrausch.

Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeit. Die Lehre von der Wanderung der Ionen ist bisher nur flüchtig gestreift worden. Das Verschwinden von Anionen an der Kathode und von Kationen an der Anode, in Verbindung mit der Tatsache, dass die elektrolysierte Lösung im übrigen ihre Zusammensetzung unverändert beibehält, zwingt zu der Annahme, dass die Ionen wie die Glieder einer in ihrer Längsrichtung bewegten Kette in der Richtung der Stromlinien verschoben werden. Die Untersuchungen von Hittorf zeigen, dass hierbei in der Regel die Zahl der Kationen, die in einer bestimmten Zeit an der Kathode ankommen (oder die Anode verlassen) verschieden ist von der Zahl der Anionen, die in derselben Zeit an der Anode ankommen (oder die Kathode verlassen). Man denke sich wieder den Elektrolyten durch Schnitte senkrecht zu den Stromlinien in soviel Schichten zerlegt als Kationen von einer Stromlinie (z. B. der Geraden AK in Fig. 20) getroffen werden, und einen Strom von der Stärke, dass in einer Sekunde soviel Kationen entladen werden, als sich in jeder Schicht befinden, nämlich 10. Die Überführungszahl des Kations sei 0,8, also die des Anions 0,2. Die

weissen Kugeln bedeuten die Kationen und in der Figur links ist die Kathode. Dann gehen nach Hittorf in jeder Sekunde 8 Kationen und 2 Anionen aus jeder Schicht in die nächstfolgende, da nach einer Sekunde in der Schicht 1 2 Moleküle fehlen. Nun darf man nicht annehmen, dass während dieser Sekunde etwa nur 8 Kationen aus jeder Schicht austreten und die 2 andern unbeweglich stehen bleiben, denn es wäre nicht einzusehen, weshalb unter dem Einfluss derselben treibenden Kraft von 10 Kationen acht sich durchaus anders verhalten sollten als die übrigen zwei. Vielmehr wird man sich vorstellen müssen, dass sämtliche Kationen einer Schicht sich gleichzeitig in Bewegung setzen und gleichzeitig in der folgenden Schicht ankommen. Nur brauchen diese 10 Kationen mehr als eine Sekunde Zeit, um einen Weg gleich der Dicke einer Schicht zurückzulegen; sie treffen erst nach 1,25 Sekunden in der folgenden Schicht ein. Ähnliches gilt von den Anionen. Sie setzen sich sämtlich zur selben Zeit in Bewegung, da aber nach der Voraussetzung nur 2 pro Sekunde in jeder Schicht eintreffen sollen, so brauchen die 10 Anionen einer Schicht 5 Sekunden, um in die folgende zu gelangen, um also einen Weg gleich der Dicke einer Schicht zurückzulegen. Das bedeutet, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen eines Elektrolyten sich direkt wie die Überführungszahlen verhalten.

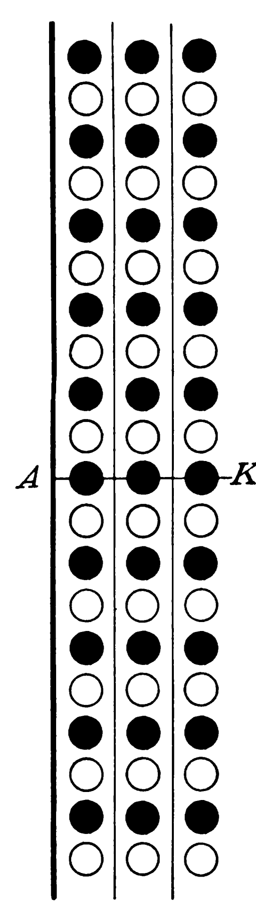


Fig. 20.

In jeder Sekunde treffen bei der gewählten Stromstärke an der Kathode 2 Kationen, an der Anode 8 Anionen weniger

ein, als entladen worden, so dass der Vorrat an Kationen nach 5, an Anionen in 1,25 Sekunden erschöpft sein würde. Wie schwach man den Strom auch wählen würde, niemals würde die Ionenwanderung allein einen dauernden konstanten Strom aufrecht erhalten können. Indessen wirken noch andere Vorgänge mit, um das Defizit an den Elektroden auszugleichen. Einerseits sind ja neben den Ionen noch undissoziierte Moleküle vorhanden, die sich teilweise ionisieren, sobald durch Wegschaffung von Ionen das Dissoziationsgleichgewicht gestört wird: die Ionen bilden sich aus der Lösung nach. Andererseits bewirkt die Verdünnung der Lösung an den Elektroden einen Diffusionsstrom, der den gelösten Stoff nach den Elektroden treibt, und endlich rufen die mit den Konzentrationsänderungen verbundenen Änderungen des spezifischen Gewichts, Entwicklung von Gasen und ungleiche Erwärmung Flüssigkeitsströmungen hervor, die einer lokalen Verarmung der Lösung entgegenarbeiten. Wenn alle diese Vorgänge nicht ausreichen, die von der Stromstärke geforderten Mengen des Elektrolyten nach den Elektroden zu schaffen, so kann schliesslich in wässerigen Lösungen das Wasser selbst, das, allerdings in minimaler Menge, in Ionen gespalten ist, an der Elektrolyse teilnehmen.

Die Berechnung der wahren Konzentrationsänderungen an den Elektroden oder einer beliebigen Stelle der Flüssigkeit ist eine kaum zu bewältigende Aufgabe. Für die einfachsten Verhältnisse hat neuerdings Sand[1]) eine Näherungsformel abgeleitet. Bezeichet C_0 die anfängliche Konzentration, i die Stromstärke, n_c die Überführungszahl des Kations, k die Diffusionskonstante[2]), t die Dauer der Elektrolyse und f das elektrochemische Äquivalent des Kations, so ist unter der

1) Compt. rend. 131, 992—995. 1900.

2) Diese Konstante gibt die Stoffmenge an, die in 24 Stunden durch den Querschnitt eines Quadratcentimeters wandert, wenn das Konzentrationsgefälle auf 1 cm 1 g pro cm^3 beträgt.

Voraussetzung, dass das Metall gefällt wird und keine Flüssigkeitsströmungen entstehen, die Konzentration an der Kathode am Ende der Elektrolyse

$$C = C_0 - \frac{2i(1-n_c)}{\sqrt{\pi f}} \sqrt{\frac{t}{k}}.$$

Der Elektrolyt ist erschöpft, sobald die rechte Seite dieser Gleichung = Null, also $C_0 = \frac{2i(1-n_c)}{\sqrt{\pi f}} \sqrt{\frac{t}{k}}$ geworden ist. Die Erschöpfung tritt also insbesondere desto schneller ein, je kleiner die Überführungszahl des in Betracht kommenden Ions ist.

An dem S. 88 behandelten Beispiel war gezeigt worden, inwiefern die Überführungszahlen mit den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zusammenhängen. Dieser Nachweis war nötig, um die gesetzmässigen Beziehungen klarzulegen, die zwischen den Überführungszahlen und dem Leitvermögen der Elektrolyte bestehen und die unter dem Namen des Gesetzes von Kohlrausch bekannt sind. In dem Beispiel S. 88 war ein Strom von solcher Stärke angenommen worden, dass in der Zeiteinheit gerade soviel Kationen entladen würden, als sich in jeder Schicht befänden; in diesem Fall war die Geschwindigkeit des Kations $0{,}8 \cdot d$, die des Anions $0{,}2\ d$, wenn d die Dicke der Schichten bedeutet. Es soll jetzt der Reihe nach untersucht werden, welche Wirkung eine Änderung der Stromstärke, des Querschnitts und der Konzentration nach sich ziehen würde. Die Verminderung der Stromstärke auf die Hälfte setzt die Zahl der pro Sekunde entladenen Kationen auf 5 herab. Dann müssen, vorausgesetzt dass die Überführungszahlen konstant bleiben, pro Sekunde 4 Kationen und 1 Anion aus einer Schicht in die nächstfolgende übertreten, die 10 Kationen jeder Schicht würden also in 2,5 und die 10 Anionen in 10 Sekunden den Weg d zurücklegen und ihre Geschwindigkeiten würden $0{,}4\ d$ bezw. $0{,}1\ d$ sein. Verdoppelung der Stromstärke führt zur

Entladung von 20 Kationen pro Sekunde; der Ausgleich erfordert bei gleichbleibenden Überführungszahlen den Übertritt von 16 Kationen und 4 Anionen in jede Schicht pro Sekunde, die 10 Kationen jeder Schicht würden den Weg d bereits in 0,625, die 10 Anionen in 2,5 Sekunden zurücklegen müssen und die Geschwindigkeiten würden 1,6 bezw. 0,4 d sein. Die Verallgemeinerung dieser Betrachtung ergibt den Satz, dass für einen bestimmten Elektrolyten bei gegebener Konzentration [1]) und gegebenem Querschnitt die Wanderungsgeschwindigkeiten seiner Ionen der Stromstärke direkt proportional sind.

Ebenso lässt sich zeigen, dass Verringerung des Querschnitts wie Vergrösserung der Stromstärke, Vergrösserung des Querschnitts aber wie Verminderung der Stromstärke wirkt. Endlich folgt in derselben Weise, dass die Erhöhung der Konzentration, gleichbedeutend mit einer Vermehrung der im selben Querschnitt vorhandenen Ionen, einer Vergrösserung und die Erniedrigung der Konzentration einer Verkleinerung des Querschnitts gleichkommt. Die Summe dieser Beziehungen kann man in dem Satze formulieren, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen eines bestimmten elektrolytischen Leiters der Stromstärke direkt und dem Produkt aus Querschnitt und Ionenkonzentration verkehrt proportional sind

$$u = \frac{i}{q \cdot c} k. \tag{22}$$

Genau dieselbe Form besitzt aber das auf Elektrolyte angewandte Ohmsche Gesetz. In der Gleichung $e = i w$ kann man $w = \frac{l}{q c} k_1$ setzen, d. h. der Widerstand ist der Länge des Leiters direkt, dem Querschnitt und der Ionenkonzentration verkehrt proportional. Man erhält dann

$$e = \frac{i l}{q c} k_1$$

$$\frac{i}{q c} = \frac{e}{l k_1}$$

1) Unter Konzentration ist die Ionenkonzentration zu verstehen.

und durch Einsetzung dieses Wertes in (22)

$$(23) \qquad u = \frac{e\,k}{l\,k_1} = \frac{e}{l}\,K,$$

da der Quotient zweier Konstanten wieder eine Konstante ist. Das heisst, die Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions eines bestimmten Elektrolyten ist dem Spannungsabfall pro Längeneinheit und nur diesem proportional und beim Spannungsabfall 1 auf die Länge 1 ist die Wanderungsgeschwindigkeit jedes der beiden Ionen eine Konstante. Dieser Satz hat zur Voraussetzung, dass die Überführungszahlen von der Stromstärke und der Konzentration unabhängig sind (was nicht ganz der Fall ist) und dass die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration streng proportional ist (was gleichfalls nicht vollkommen zutrifft).

Man denke sich jetzt in dem Beispiel S. 88 das Kation durch ein anderes ersetzt. Es mag angenommen werden, dass zuerst eine Chlorwasserstofflösung vorgelegen habe, an deren Stelle nun eine Chlorkaliumlösung von gleicher Ionenkonzentration getreten sei. Die Überführungszahl für das Kation im Chlorkalium ist nahezu = 0,5 (infolgedessen auch die für das Anion). Die Anwendung der früher durchgeführten Betrachtung ergibt, dass bei einer Stromstärke, die zur Entladung von 10 Kationen pro Sekunde führt, die Kationen wie die Anionen die Geschwindigkeit 0,5 d annehmen, während bei derselben Stromstärke in der Salzsäure die Geschwindigkeiten für das Kation 0,8 d und für das Anion 0,2 d waren. In der Salzsäure müsste die Stromstärke im Verhältnis von 5 : 2 gesteigert werden, um dem Anion die Geschwindigkeit 0,5 d zu geben (S. 90). Wenn nun derselbe Spannungsabfall auf dieselbe Strecke dem Chlorion immer dieselbe Geschwindigkeit erteilte, mit welchem Kation es auch kombiniert wäre, so müsste man nach Gleichung (23) schliessen, dass, wenn in Salzsäure die Stromstärke $\frac{5}{2}$ mal so gross wäre wie in Chlorkaliumlösung bei derselben Ionenkonzentration und demselben Querschnitt, der Spannungsabfall auf 1 cm in beiden Lösungen gleich sein müsste. Das heisst nichts

anderes, als dass die spezifischen Leitfähigkeiten von Salzsäure und Chlorkalium bei gleicher Ionenkonzentration sich gleichfalls wie 5 : 2 verhalten müssen.

Die in dieser Darlegung benutzten Überführungszahlen sind nur grobe Annäherungen. Setzt man die genauen Werte ein, so erhält man als Verhältnis der Überführungszahlen des Chlorions in Chlorwasserstoff und in Chlorkalium 0,172 : 0,507 oder 1 : 2,94. Die Leitfähigkeiten kann man aus Tabelle XII (S. 81) entnehmen. Wie man sich erinnert, stehen dort die mit $\frac{1000}{m}$ multiplizierten spezifischen Leitfähigkeiten, und zwar die von äquivalenten Lösungen in Horizontalreihen, wobei m die Zahl der Grammäquivalente im Liter bedeutete. Da die Werte der Horizontalreihen also sämtlich durch Multiplizieren mit demselben Faktor erhalten sind, so stehen sie schon im Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten äquivalenter, aber noch nicht gleichioniger Lösungen, weil der Dissoziationsgrad nicht überall der gleiche ist. Es wären also eigentlich nur die Werte für unendliche Verdünnung ($m = 0$) zu gebrauchen, wenn diese nicht gerade für die starken Säuren unsicher und erst aus dem Kohlrauschschen Gesetz berechnet wären. Es bleibt deshalb nur übrig, die Werte zu benutzen, die sich auf die verdünntesten der untersuchten Lösungen beziehen. Λ_{1000} beträgt für KCl 127,3, für HCl 377; diese Zahlen verhalten sich wie 1 : 2,98, also sehr nahe wie 1 : 2,94. Ähnliches wies Kohlrausch an einigen Dutzend Salzpaaren nach und leitete daraus das Gesetz der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten ab, das sehr merkwürdig erschien zu einer Zeit, wo die getrennte Existenz der Ionen noch nicht wie heute die Grundlage der elektrolytischen Theorieen bildete.

Gesetz von Kohlrausch. Kohlrausch zog den weiteren Schluss, dass die Leitfähigkeit eines Elektrolyten als die Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen anzusehen und auf die Ionen im Verhältnis der zugehörigen Überführungszahlen (oder Wanderungsgeschwindigkeiten) zu verteilen sei. Der auf das ein-

zelne Ion entfallende Anteil der Leitfähigkeit wird als die „Beweglichkeit“ des Ions bezeichnet. Auch hier ist es notwendig, die Leitfähigkeiten bei äusserster Verdünnung zur Berechnung heranzuziehen, da nur in diesen die Ionenkonzentration mit der Gesamtkonzentration zusammenfällt. Bezeichnet u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions, so ist $l_K = \Lambda_\infty \cdot \frac{u}{u+v}$ die Beweglichkeit des Kations, $l_A = \Lambda_\infty \cdot \frac{v}{u+v}$ die des Anions bei unendlicher Verdünnung. Kohlrausch gibt folgende Grenzwerte für die Ionenbeweglichkeiten in sehr verdünnter Lösung bei 18°:

Tabelle XIV.

Kationen		Anionen	
K	64,7	Cl	65,4
Na	43,6	Br	66
Li	33,4	J	66
Nit	64	NO_3	61,8
Ag	56	ClO_3	56
$^1/_2$ Ba	57	ClO_4	64
$^1/_2$ Sr	54	JO_3	33,9
$^1/_2$ Ca	53	JO_4	48
$^1/_2$ Mg	47	CHO_2	46
$^1/_2$ Zn	47	$C_2H_3O_2$	34
$^1/_2$ Cu	48	$^1/_2$ SO_4	70
H	318[1])	OH	174[1])

Mehrwertige Ionen. Einige Worte müssen noch über diejenigen Elektrolyte gesagt werden, die aus mehrwertigen oder verschiedenwertigen Ionen zusammengesetzt sind. Als Beispiel möge das Kupferchlorid $Cu^{\cdot\cdot}Cl'C'$ dienen. Ist u die Geschwindigkeit des Kupfer-, v die des Chlorions, so kommen in gleichen Zeiten u Kupferionen an der Kathode und $2v$ Chlorionen an der Anode an und die Anzahl der übergeführten Kationen zur Anzahl der übergeführten Anionen verhält sich wie $u:2v$, da ja doppelt soviel Anionen als Kationen wandern. Da aber das Kupferion zweiwertig ist, so sind

1) Unsicher.

u Ionen Kupfer gleich $2u$ Äquivalenten Kupfer, und es werden $2u$ Äquivalente Kupfer auf $2v$ Äquivalente Chlor übergeführt, d. h. auch in diesem Fall verhalten sich die Überführungszahlen genau wie die Wanderungsgeschwindigkeiten.

u Kupferionen transportieren $2u$ Elektronen nach der Kathode, $2v$ Clorionen befördern $2v$ Elektronen nach der Anode. Das Verhältnis, in welchem Kupfer- und Chlorionen zur Leitfähigkeit beitragen, ist wiederum $\frac{u}{v}$, obgleich die Konzentration der Kupferionen zweimal kleiner als die der Chlorionen ist. Ist nun Λ_∞, d. h. die spezifische Leitfähigkeit einer höchst verdünnten Lösung, reduziert auf die imaginäre Konzentration von einem Grammäquivalent im cm^3 (vgl. S. 80) für Kupferchlorid 113,4, und die Überführungszahl des Kations 0,423, so dass sich die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kupfer- und des Chlorions wie 0,423 : 0,577 verhalten, so ist die Zahl 113,4 in diesem Verhältnis zu teilen und der kleinere Teil bezeichnet die „Beweglichkeit“ der Kupferionen in der Kupferchloridlösung, d. h. die von den Kupferionen herrührende spezifische Leitfähigkeit einer höchst verdünnten Kupferchloridlösung, reduziert auf die imaginäre Konzentration 1 Grammäquivalent oder ein halbes Grammmolekül Kupferionen im cm^3. Wir haben jetzt die Proportion zu bilden

$$x : (113{,}4 - x) = 0{,}423 : 0{,}577,$$

$$x = \frac{113{,}4 \cdot 0{,}423}{0{,}423 + 0{,}577} = 48.$$

Dies ist die Beweglichkeit des Kupferions.

Nachdem die Beweglichkeiten zahlreicher Kationen und Anionen mit grosser Sicherheit bekannt sind, ist es oft möglich, die Äquivalentleitfähigkeit von Verbindungen zu berechnen, die nur sehr schwach dissoziiert sind und die deshalb der direkten Messung grosse Schwierigkeiten entgegensetzen. Je geringer der Dissoziationsgrad ist, desto konzentriertere Lösungen muss man anwenden, um noch eine messbare spezifische Leitfähigkeit zu bekommen; je konzentriertere Lösungen aber be-

nutzt werden, desto geringer wird wieder der Dissoziationsgrad und desto unsicherer die Extrapolation für unendliche Verdünnung. Dies ist der Fall für Essigsäure, während Λ_∞ für das stark dissoziierte Natriumacetat und damit (durch Subtraktion der Beweglichkeit des Natriumions) die Beweglichkeit des Essigsäureanions leicht zu ermitteln ist. Es ergibt sich so $l_{\infty, C_2H_3O_2} = 34$, die Beweglichkeit des Wasserstoffions ist 318, also die Äquivalentleitfähigkeit der Essigsäure

$$\Lambda_\infty = l_{\infty, C_2H_3O_2} + l_{\infty, H} = 352.$$

Leitfähigkeit und Dissoziation des Wassers. Auch das Wasser ist ein wenn auch schlechter Leiter der Elektrizität und deshalb elektrolytisch dissoziiert. Seine Äquivalentleitfähigkeit bei 18° und unendlicher Verdünnung berechnet sich zu $\Lambda_\infty = l_{\infty, H} + l_{\infty, OH} = 318 + 174 = 492$. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten Wasser bei 18° wurde von Kohlrausch zu $0{,}38 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Die Konzentration ist hier nahezu $1\,g = \frac{1}{18}$ Grammäquivalent im cm^3 und deshalb die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 18 \cdot 0{,}38 \cdot 10^{-7}$. Der Dissoziationsgrad des Wassers $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ ergibt sich daher zu $\frac{18 \cdot 0{,}38 \cdot 10^{-7}}{492} \simeq 1{,}4 \cdot 10^{-9}$, d. h. im cm^3 Wasser sind $1{,}4 \cdot 10^{-9}\,g$, im Liter $1{,}4 \cdot 10^{-6}\,g$ Wasser dissoziiert und 1 g Wasserstoff- und Hydroxylionen befinden sich in $\frac{1}{1{,}4 \cdot 10^{-6}} = 700000$ Litern Wasser.

Absolute Geschwindigkeit der Ionen. Wie S. 90 gezeigt wurde, ist die Geschwindigkeit eines Ions gleich nd, wenn n seine Überführungszahl, d der Abstand zweier benachbarter Kationen und die Stromstärke so gross ist, dass in einer Sekunde so viel Kationen entladen werden, als in einer Schicht vom Durchmesser d enthalten sind. Gehen x solcher Schichten auf das cm, sodass $d = \frac{1}{x}$ cm ist, und ist γ das Gewicht der in jeder Schicht enthaltenen Kationen in Grammen, so ist

$n_c \cdot \frac{1}{x}$ die Geschwindigkeit des Kations, wenn der Strom in der Sekunde γ g Kationen abscheidet. Ist die Stromstärke x mal grösser, so werden in der Sekunde γx g Kationen abgeschieden und die Geschwindigkeit des Kations ist $n_c \cdot \frac{1}{x} \cdot x = n_c$; γx ist aber offenbar gleich dem Gewicht der auf einer Strecke von 1 cm vorhandenen Ionen. Man findet also, dass die Geschwindigkeit des Kations, in Centimetern gemessen, gleich seiner Überführungszahl n_c ist, wenn der Strom in einer Sekunde soviel Gramm Kationen abscheidet, wie in einer 1 cm starken Schicht, in der Richtung der Stromlinien gemessen, vorhanden sind. Die Ionenkonzentration einer Lösung von der Verdünnung φ lässt sich, wenn $\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}$ und damit der Dissoziationsgrad bekannt ist, leicht finden; das elektrochemische Äquivalent (s. S. 25) des Ions ermöglicht, die in Betracht kommende Stromstärke zu berechnen, und aus der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung bei der Verdünnung φ ergibt sich die Spannung, die erforderlich ist, um diese Stromstärke hervorzubringen. Man hat dann nur noch n_c durch diese Spannung, die in Volt zu messen ist, zu dividieren, um die absolute Geschwindigkeit U des Kations bei dem Spannungsabfall 1 Volt pro cm zu finden. Dieselbe Betrachtung kann für das Anion angestellt werden und das Resultat ist dasselbe, wenn für n_c die Überführungszahl des Anions n_a eingesetzt wird; im übrigen kann V aus U immer nach der Proportion

$$U : V = n_c : n_a$$

berechnet werden.

Die etwas komplizierten Verhältnisse werden sich am besten an einem konkreten Beispiel erläutern lassen. Gegeben sei eine Lösung mit η Grammäquivalenten im cm^3, also mit einem Grammäquivalent in $\frac{1}{\eta}$ cm^3; die Verdünnung φ ist dann $= \frac{1}{\eta}$. Die spezifische Leitfähigkeit sei $\varkappa$, der Querschnitt einer 1 cm

starken Schicht q cm[2]. Eine solche Schicht enthält unter diesen Umständen $q \cdot \eta$ Grammäquivalente Substanz und $\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty} \cdot q \cdot \eta$ Grammäquivalente Kationen sowohl wie Anionen. 96540 Ampere scheiden bekanntlich in der Sekunde 1 Grammäquivalent ab, folglich werden $\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty} q \cdot \eta$ Grammäquivalente in einer Sekunde durch $\frac{\Lambda_\varphi q \cdot \eta \cdot 96540}{\Lambda_\infty}$ Ampere abgeschieden. Die Spannung, um diese Stromstärke in einem Leiter vom Widerstand 1 Ohm hervorzubringen, müsste $\frac{\Lambda_\varphi q \cdot \eta \cdot 96540}{\Lambda_\infty}$ Volt betragen, der Widerstand der angenommenen Schicht ist aber bei der Leitfähigkeit $\varkappa$ und dem Querschnitt q $\varkappa q$ mal kleiner als 1 Ohm, also auch die Spannung $\varkappa q$ mal kleiner und gleich $\frac{\Lambda_\varphi \cdot q \cdot \eta \cdot 96540}{\Lambda_\infty \cdot \varkappa q}$, wo sich q weghebt. Bei dieser Spannung wäre die Geschwindigkeit des Kations $U = n_c$, die des Anions $V = n_a$, also die Geschwindigkeiten bei 1 Volt Spannung $U = n_c \cdot \frac{\Lambda_\infty \varkappa}{\Lambda_\varphi \cdot \eta \cdot 96540}$ und $V = n_a \frac{\Lambda_\infty \varkappa}{\Lambda_\varphi \cdot \eta \cdot 96540}$. Nun ist $\frac{\varkappa}{\eta}$ nach der Definition der Äquivalentleitfähigkeit nichts anderes als Λ_φ, $\varkappa$, η und Λ_φ fallen daher aus der Gleichung heraus, was nach Gleichung (23) erwartet werden musste und die dort benutzte Konstante ist jetzt zu $\frac{n \cdot \Lambda_\infty}{96540}$ oder rund $n \cdot \Lambda_\infty \cdot 10^{-5}$ ermittelt worden.

Für Salzsäure z. B. ist nach Tabelle XII auf S. 81 $\Lambda_\infty = 383$, n_c ist $= 0{,}828$, daher $U_H = 0{,}003285$ cm. Einige andere Wanderungsgeschwindigkeiten sind:

$U_K = 0{,}000676$ cm $\quad V_{Cl} = 0{,}000683$ cm
$U_{Na} = 0{,}000460$ „ $\quad V_{NO_3} = 0{,}000630$ „
$U_{Ag} = 0{,}000577$ „ $\quad V_{OH} = 0{,}001802$ „

[$e = 1$ Volt/cm].

Die Ionenreibung. Wenn die Ionen unter dem Einfluss einer konstanten Kraft eine konstante Geschwindigkeit an-

nehmen, so muss die für die Bewegung aufgewendete Energie (von dem Moment an, wo konstante Geschwindigkeit erreicht ist) durch Überwindung einer anderen konstanten Kraft verzehrt werden. Die einfachste Annahme ist die, dass die Reibung zwischen Ionen und Lösungsmittel diese Kraft darstellt, die dann im allgemeinen der Zahl der zu bewegenden Ionen proportional zu setzen wäre. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur ist im wesentlichen auf Verminderung der Ionenreibung zurückzuführen; in dieser Beziehung besteht völlige Analogie mit der jedem Chemiker geläufigen Erscheinung, dass Niederschläge in heissem Wasser beträchtlich schneller zu

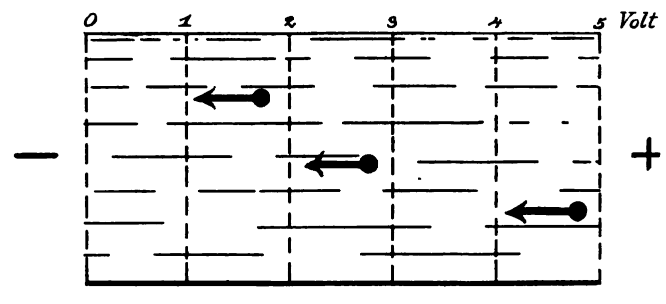


Fig. 21.

Boden sinken als in kaltem. Die negativen Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte beweisen indessen, dass die Abnahme der Reibung durch andere Einflüsse wie Verminderung der Dissoziation überkompensiert werden kann.

Die geringe absolute Geschwindigkeit, mit der die Ionen wandern, wird besonders auffallend, wenn man die Arbeit, die bei der elektrolytischen Leitung aufzuwenden ist, in mechanischem Maass ausdrückt. Man denke sich (Fig. 21) längs eines elektrolytischen Leiters einen Spannungsabfall von 1 Volt pro cm. Sämtliche Kationen, von denen einige als schwarze Kugeln gezeichnet sind, bewegen sich dann mit einer bestimmten Geschwindigkeit U cm pro Sekunde in der Richtung der Pfeile (und sämtliche Anionen mit der Geschwindigkeit V in der ent-

gegengesetzten Richtung). Hat ein Ion einen Weg von 1 cm zurückgelegt, so hat die Elektrizitätsmenge, mit der es geladen ist, einen Spannungsabfall von 1 Volt erlitten, wie die Zeichnung ohne weiteres erkennen lässt. Die elektrische Arbeit, die an jedem Ion zu leisten ist während es den Weg 1 cm zurücklegt, beträgt daher ε Voltcoulombs, wenn ε die Ladung eines Ions, gemessen in Coulombs, bedeutet. Da 1 Voltcoulomb mit 0,102 Meterkilogramm gleichwertig ist, so beträgt die an jedem Ion, während es den Weg 1 cm zurücklegt, zu leistende mechanische Arbeit 0,102 ε Meterkilogramm oder 10,2 ε Centimeterkilogramm. Andererseits kann man diese Arbeit ansehen als das Produkt aus dem Weg 1 cm und der auf das Ion wirkenden Kraft p Kilogramm, so dass

$$p = 10{,}2 \cdot \varepsilon \text{ Centimeterkilogramm.}$$

Gehen x Ionen auf ein Grammäquivalent, so ist die an einem Grammäquivalent bei der Verschiebung um 1 cm zu leistende Arbeit $10{,}2 \cdot x \cdot \varepsilon$ Centimeterkilogramm und diese wieder gleich dem gesamten auf x Ionen wirkenden Kraft P Kilogramm multipliziert mit dem Wege 1 cm, also

$$P = 10{,}2\ x \cdot \varepsilon \text{ Centimeterkilogramm}$$

und die Kraft

$$P = 10{,}2\ x \cdot \varepsilon \text{ Kilogramm (-Gewicht).}$$

Die an einem Grammäquivalent haftende Elektrizitätsmenge $x\varepsilon$ ist aber bekanntlich gleich 96540 Coulombs; setzt man diesen Wert ein, so ergibt sich die auf 1 Grammäquivalent bei einem Spannungsabfall von 1 Volt pro cm wirkende mechanische Kraft

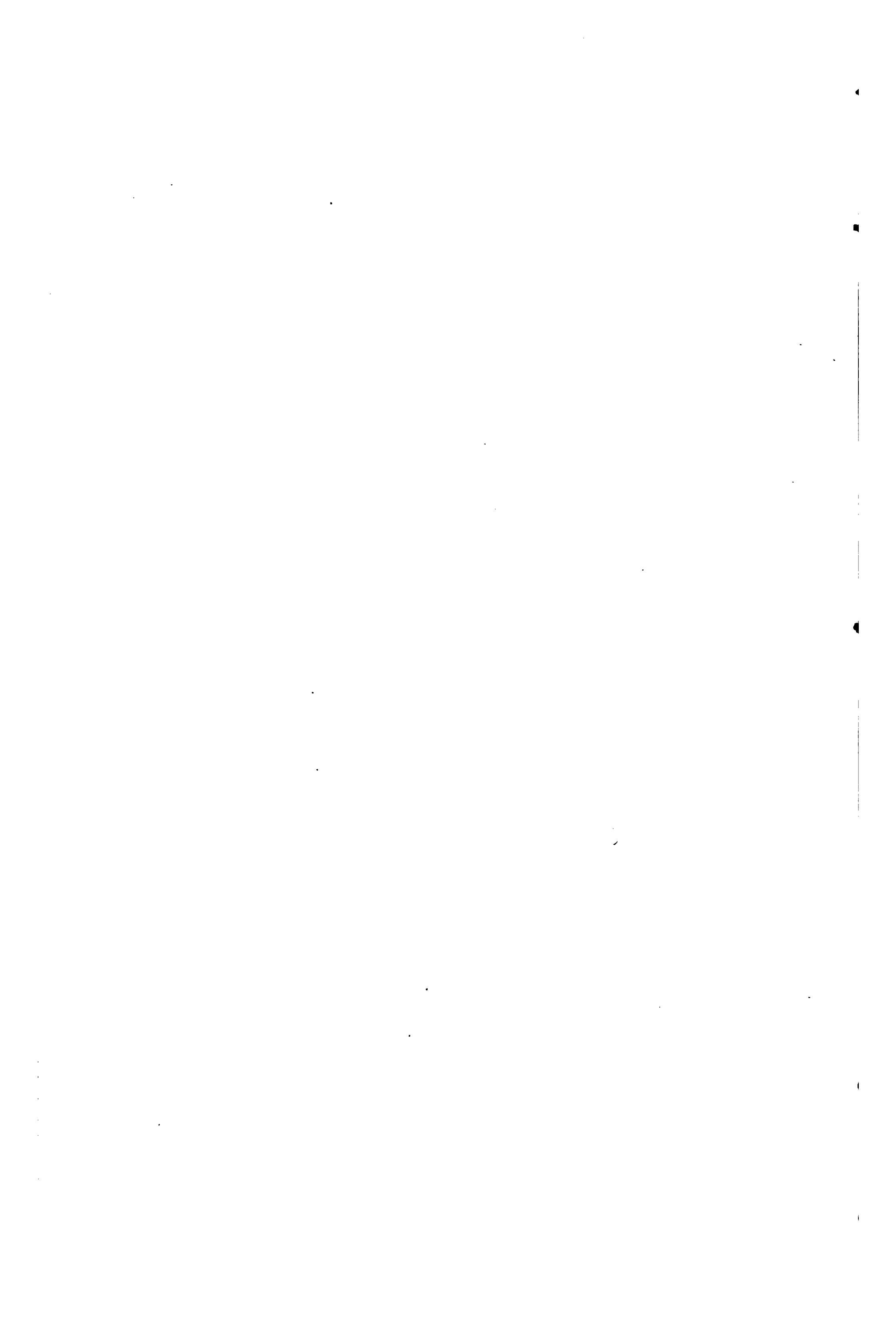
$$P = 10{,}2 \cdot 96540 = 984708 \text{ Kilogramm.}$$

Die Tabelle S. 98 zeigt, welche Geschwindigkeiten die verschiedenen Ionen in einem Spannungsgefälle von $\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$ annehmen. Die eben abgeleitete Beziehung hat zur Folge, dass dies auch die Geschwindigkeiten sind, die 1 Grammäquivalent Ionen unter der Einwirkung einer Zugkraft von 984708 kg annimmt. Wäre der Ableitung ein Spannungsgefälle $\frac{1}{U}$ Volt

pro cm statt 1 Volt pro cm zu Grunde gelegt worden, so hätte sich die elektrische Arbeit, also auch die Kraft P, $\frac{1}{U}$ mal grösser, nämlich $P = 984708 \cdot \frac{1}{U}$ ergeben. Nach Gleichung (23) verhalten sich die Wanderungsgeschwindigkeiten wie die Spannungsabfälle

$$U : U_1 = \frac{e}{l} : \frac{e_1}{l_1} = 1 : \frac{1}{U}$$
$$U_1 = 1,$$

so dass bei einem Spannungsabfall von $\frac{1}{U}$ Volt pro cm die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions gleich Eins wird. Die Kraft, unter deren Einwirkung ein Grammäquivalent Ionen die Gewindigkeit 1 cm pro Sekunde annimmt, ist also gleich $\frac{984708}{U}$ kg, wenn diese Ionen bei einem Spannungsgefälle $= \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$ die Geschwindigkeit U besitzen. Für 1,01 g Wasserstoff berechnet sich diese Kraft zu $\frac{984708}{0{,}003285}$ oder rund 300 Millionen kg.



Zweiter Abschnitt.

Die Änderungen der Energie bei elektrolytischen Prozessen.

Neuntes Kapitel.

Berechnung und Messung elektromotorischer Kräfte.

Alle Erscheinungen, die im ersten Abschnitt dieses Buches besprochen worden sind, beziehen sich auf das Wesen der sogenannten elektrolytischen Leitung, und sind von dem Phänomen der Elektrolyse, wenn man darunter die Verwandlung von chemischer in elektrische, oder von elektrischer in chemische Energie versteht, durchaus zu trennen. Seit Clausius und vollkommener Arrhenius die Grotthussche Theorie durch die Vorstellung ersetzt haben, dass die Moleküle des Elektrolyten bereits vor der Einwirkung des Stromes gespalten seien, kann die eigentliche Elektrolyse nur noch an den Elektroden gesucht werden, und da „elektrolytische" Leitung auch ohne Elektroden denkbar ist (vgl. S. 9 und Fig. 1), so ergeben sich zwei ganz getrennte Gebiete: die Vorgänge im (unbegrenzt gedachten) Leiter und die Vorgänge an den Elektroden. Selbst die Gesetze von Faraday, die doch aus den Vorgängen an den Elektroden abgeleitet wurden, behalten für elektrodenlose Leitungen ihre Gültigkeit, indem sie die Form annehmen: die Summen der in der Zeiteinheit durch jeden Leiterquerschnitt gehenden Anionen und Kationen sind für denselben Elektrolyten der Stromstärke proportional, und stehen für verschiedene Elektrolyte im Verhältnis der Summen der Äquivalentgewichte von Anion und Kation. Desgleichen sind die Konzentrationsänderungen an den Elektroden als nur von den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen abhängend nachgewiesen worden. Man kann daher sagen, dass die Gesetze der elektrolytischen Leitung von

der Voraussetzung von Elektroden und wirklicher Elektrolyse unabhängig sind.

Erst wenn Leiter erster und zweiter Klasse zusammenstossen, ist die Bedingung für das Zustandekommen eines elektrolytischen chemischen Vorgangs gegeben. Ein Strom, der jetzt den Leiter passiert, wird in diesem meistens wesentliche und dauernde Energieänderungen hervorrufen und dies muss in den elektrischen Grössen zum Ausdruck kommen. Schon kurze Zeit nach der Entdeckung des Satzes von der Erhaltung der Energie wurde ein solcher Zusammenhang von Helmholtz erkannt und später von Thomson überzeugend formuliert.

Die Thomsonsche Regel. Als einziges Maass für die Energieentwicklung einer chemischen Reaktion besitzt man die sogenannte Wärmetönung des Prozesses, d. i. nach der üblichen Definition die Wärmemenge in Grammkalorieen, die entwickelt oder verbraucht wird, wenn ein Grammmolekül einer Verbindung entsteht oder zerlegt wird. Man schreibt

$$(Zn) + (O) + (SO_3) - (Zn\,SO_4,\,aq) = 106\,090,$$

oder abgekürzt

$$(Zn,\ O,\ SO_3,\ aq) = 106\,090,$$

um auszudrücken, dass 65,4 g Zink, 16 g Sauerstoff und 80,06 g Schwefelsäureanhydrid gegen 161,46 g Zinksulfat in wässeriger Lösung einen Energieüberschuss von 106090 Grammkalorieen besitzen, oder dass bei der Vereinigung von 65,4 g Zink, 16 g Sauerstoff und 80,06 g Schwefelsäureanhydrid zu gelöstem Zinksulfat 106090 Grammkalorieen frei werden. Es ist wohl zu beachten, dass Wärmetönungen nicht auf äquivalente Mengen bezogen werden können, aus dem einfachen Grunde, weil nicht immer äquivalente Mengen der Komponenten zusammentreten und die entstehenden Verbindungen wieder ihre eigene Wertigkeit haben. Um die Wärmetönung Q auf ein Grammäquivalent einer einzelnen Komponente zu beziehen, muss daher Q durch die Valenzziffer ν, mit welcher diese in der Gleichung vorkommt, dividiert werden.

Nach dem Faradayschen Gesetz wird ein Grammäquivalent durch 96540 Amperesekunden oder Coulombs abgeschieden; beträgt der Spannungsunterschied an den Elektroden π Volt, so ist $\pi \cdot 96540$ die elektrische Energie in Voltamperesekunden oder Voltcoulombs, die bei der Abscheidung von einem Grammäquivalent in der elektrolytischen Zelle entweder erzeugt oder verbraucht wird. Wenn die Anwendung des Energiegesetzes ohne weiteres erlaubt ist, so sollte die auf diese Weise ausgedrückte elektrische Energie der auf das Grammäquivalent bezogenen Wärmetönung, beides natürlich in demselben Maass gemessen, gleich zu setzen sein. Nun ist (S. 63) 1 Grammkalorie $= \frac{10^8}{2,39}$ Erg und 10^7 Erg = 1 Voltcoulomb, also 1 Grammkalorie $= \frac{10}{2,39}$ Voltcoulombs, folglich

$$\pi \cdot 96540 = \frac{Q}{\nu} \cdot \frac{10}{2,39} \text{ Voltcoulombs,}$$

$$\pi = \frac{Q}{\nu\, 23037} \text{ Volt.} \tag{24}$$

Hierbei kann Q sowohl positiv wie negativ sein, wodurch auch π positiv oder negativ wird; dies bedeutet, dass wenn die Wärmetönung des chemischen Prozesses, der durch den Strom vermittelt wird, positiv ist, der positive Strom auf dem Wege durch die Zelle π Volt an Spannung gewinnt, und dass er ebensoviel verliert, wenn die Wärmetönung negativ ist. Im ersten Fall (und nur in diesem) würde die Zelle aus sich selbst heraus einen Strom von der Spannung π Volt liefern können, im andern Fall wäre die Zufuhr von elektrischer Energie von π Volt Spannung nötig, um einen Strom durch die Zelle hindurchzubringen.

Galvanische Elemente. Ein Apparat, der von selbst chemische Energie in elektrische verwandelt, heisst ein galvanisches Element. Eln solches erhält man fast immer, wenn man zwei Leiter erster Klasse aus verschiedenem Material in einen Leiter zweiter Klasse taucht. Bei geeigneter Auswahl

der Stoffe findet im Element nur solange ein chemischer Umsatz statt, als die Leiter erster Klasse sich entweder berühren oder leitend miteinander verbunden sind. Ist dies der Fall, so fliesst ein Strom, dessen Stärke nach dem Ohmschen Gesetz durch den Widerstand des Kreises und durch den Spannungsunterschied π bestimmt ist, den die Elektroden zeigen, wenn die Leitung unterbrochen ist; der chemische Umsatz ist dann nach dem Faradayschen Gesetz dem Produkt aus Stromstärke und Zeit proportional. Die Ursache des Spannungsunterschiedes π wird als elektromotorische Kraft des Elements bezeichnet; die Begriffe Spannungsunterschied, Spannung und elektromotorische Kraft pflegt man indessen nicht scharf auseinander zu halten, da sie ohne Schaden als gleichbedeutend gebraucht werden können. Die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elements ist also die charakteristische Grösse, deren Berechnung den Zweck der von Thomson aufgestellten Regel bildet. Als Beispiel kann die Berechnung der elektromotorischen Kraft des Daniellelements dienen, das in der Entwicklung der Elektrochemie in mancher Hinsicht eine hervorragende Rolle gespielt hat.

Dieser Apparat besteht aus zwei Räumen, die durch eine Wand von porösem Ton voneinander getrennt sind. Der eine Raum ist mit einer Lösung von Zinksulfat, der andere mit einer gesättigten Kupfersulfatlösung gefüllt. In die Zinklösung wird ein Zink-, in die Kupferlösung ein Kupferblech getaucht. Ein (positiver) Strom, der in der Flüssigkeit vom Zink zum Kupfer geht, hat zur Folge, dass sich aus dem Zink Zinkionen bilden und aus der Kupferlösung die äquivalente Menge Kupferionen als kohärentes Metall auf das Kupferblech niedergeschlagen wird. (Gleichzeitig wandern Zink- und Kupferionen in der Richtung vom Zink zum Kupfer und SO_4-Ionen in der entgegengesetzten Richtung, so dass die Kupferlösung zinkhaltig wird; diese nichtchemischen Vorgänge sind hier zu vernachlässigen.) Es findet also genau derselbe chemische Prozess statt, wie beim direkten Eintauchen von Zink in

Kupfersulfatlösung, wobei bekanntlich auch Zink in Lösung geht und Kupfer gefällt wird; nur gehen in diesem Fall Auflösung und Fällung an derselben Stelle, im Daniellelement dagegen in getrennten Räumen vor sich. Nun ist die Wärmetönung Q des Vorgangs der Ausfällung von Kupfer durch Zink aus Sulfatlösung durch die thermochemische Gleichung

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu + 50100 \text{ cal.}$$

gegeben; die elektromotorische Kraft π des Daniellelementes berechnet sich daher nach Gleichung (24) zu

$$\pi = \frac{50100}{2 \cdot 23073} = 1{,}085 \text{ Volt.}$$

In der Tat war fast dieselbe Zahl, nämlich 1,10 Volt, durch unmittelbare Messung gefunden worden, worin lange Zeit eine Bestätigung der von Helmholtz und Thomson gemachten Voraussetzung erblickt wurde, dass im galvanischen Element allgemein eine vollständige Umwandlung von chemischer in elektrische Energie möglich sei.

Später ist diese Anschauung von Helmholtz selbst als zuweitgehend erkannt und richtiggestellt worden. Es wird darauf weiter unten näher eingegangen werden, nachdem einige Betrachtungen aus dem Gebiete der Elektrostatik und der Elektrodynamik vorausgeschickt sind, die zum Verständnis des allgemeinen elektrischen Verhaltens der galvanischen Elemente unentbehrlich erscheinen.

In einem Element, dessen Elektroden nur durch einen Leiter zweiter Klasse verbunden sind, also wie man sagt bei offenem Element, besitzen die Elektroden einen Spannungsunterschied, der der elektromotorischen Kraft gleichgesetzt werden kann, da Spannungunterschiede und elektromotorische Kräfte in demselben Maass, in der Praxis in Volt, gemessen werden. Sobald eine leitende Verbindung zwischen den Polen hergestellt wird, fliesst ein Strom, dessen Stärke ausser von der elektromotorischen Kraft π von dem gesamten Widerstand des Stromkreises W abhängt. Das Element ist jetzt mit einer in sich zurückkehrenden, mit Wasser gefüllten Leitung zu vergleichen, die

an einer Stelle zwei um die Achse der Leitung rotierende Schiffsschrauben enthält (Fig. 22). Der Hahn *H* sei geschlossen. Jede Schraube erzeugt dann einen Druckunterschied auf ihren beiden Seiten; das Manometer *M* gibt die algebraische Summe dieser Druckunterschiede an. Wirken beide Schrauben in derselben Richtung, so sind die Druckdifferenzen mit gleichen Vorzeichen, sonst mit entgegengesetzten Vorzeichen zu versehen.

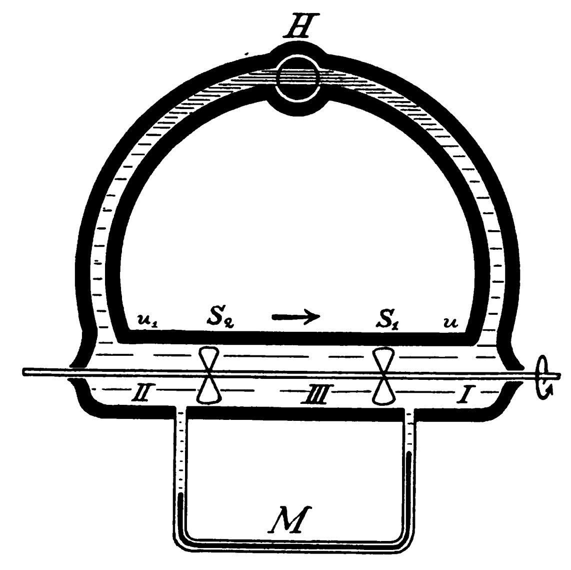


Fig. 22.

Der vom Manometer *M* angezeigte Überdruck sucht nun das Wasser durch die Leitung zu treiben, und zwar, wenn die Schrauben die durch den Pfeil gekennzeichnete Rotationsrichtung haben, im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers. Die Menge des bei offenem Hahn in der Zeiteinheit durch irgend einen Querschnitt der Leitung beförderten Wassers — die Stromstärke, hängt zunächst von diesem Überdruck ab; sie ist offenbar unabhängig von dem absoluten Druck, unter welchem das Wasser in das Rohr eingeschlossen wurde. Bei geschlos-



senem Hahn und rotierenden Schrauben herrscht dann in dem Raum *I* (zwischen der einen Schraube und dem Hahn) ein höherer, in dem Raum *II* (zwischen dem Hahn und der zweiten Schraube) ein niedrigerer Druck als in dem Raum *III* (zwischen beiden Schrauben). Um die Verhältnisse zu fixieren, sei der Druck in *I* $P+p$, in *II* $P-p_1$ und in *III* P mm Queck-

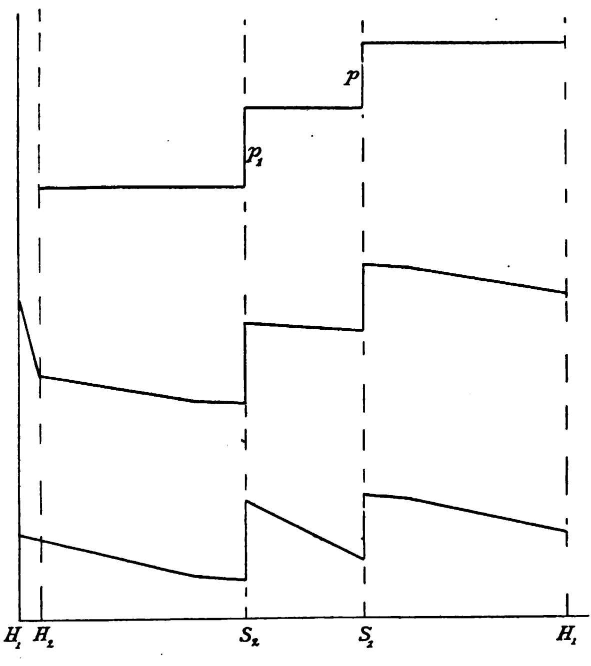


Fig. 23.

silber, indem die Schrauben eine Druckdifferenz von p bezw. p_1 mm erzeugen. Wird jetzt der Hahn H äusserst wenig geöffnet, so strömt Wasser aus Raum *I* durch die Hahnbohrung in Raum *II* — von einer Stelle höheren zu einer Stelle niederen Druckes. Das aus *II* verdrängte Wasser tritt in Raum *III* über. Es fliesst hier nach einer Stelle höheren Drucks; die hierbei aufzuwendende Arbeit leistet die Schraube 2.

Ebenso fliesst mit Hilfe der Schraube 1 das Wasser aus *III* nach *I* gegen einen noch höheren Druck. Nun erfordert die Bewegung des Wassers nicht nur in der Bohrung des Hahns, sondern auch auf dem ganzen übrigen Wege Arbeit, die sich als Verzehrung eines entsprechenden Teils der von den Schrauben erzeugten Druckdifferenz äussern muss, und zwar muss sich der Druckverlust auf einzelne Teile des Weges in demselben Verhältnis verteilen, in welchem ihr Widerstand zu dem gesamten Widerstand der Leitung steht. Sehr anschaulich lässt sich dies graphisch darstellen, wenn man die Druckdifferenzen als Ordinaten, den Weg als Abscisse in ein Koordinatensystem einträgt (Fig. 23 a, b, c). Es mögen H_1 und H_2 die beiden Seiten des Hahnes nach dem Raum *I* bezw. *II* hin, S_1 und S_2 die an *I* bezw. *II* grenzenden Schrauben bedeuten; man hat sich vorzustellen, dass die Leitung (Fig. 22 S. 110) bei H_1 durchschnitten und dann flach aufgerollt sei. Das Diagramm *a* stellt dann die Druckunterschiede bei geschlossenem Hahn dar. Der Druck ist zwischen H_2 und S_2 unveränderlich, springt in S_2 um ein Stück p_1, behält seinen Wert wieder bis S_1, springt nochmals um das Stück p und verändert sich nicht mehr bis H_1, so dass zwischen H_1 und H_2 die Druckdifferenz $p + p_1$ besteht. In *b* ist der Druckverlauf bei sehr geringer Hahnöffnung gezeichnet. Der Druck fällt etwas von H_2 bis S_2, steigt hier um p_1, fällt wieder etwas bis S_1, steigt in S_1 um p und fällt endlich noch ein wenig bis H_1.[1]) Der Druckunterschied zwischen H_1 und H_2 ist kleiner als $p + p_1$, in der Figur etwa im Verhältnis von 1 : 2. Endlich zeigt *c* den Fall, dass der Hahn *H* weit geöffnet, der Weg zwischen S_1 und S_2 aber stark verengt ist. Der grösste Druckverlust wird dadurch in die Strecke $H_2 S_2 S_1 H_1$ verlegt, so dass zwischen H_1 und H_2 nur etwa $^1/_{10}$ von $p + p_1$ übrig bleibt.

---

1) Die Knickpunkte zwischen den Ordinaten H_2 und S_2 sowie zwischen S_1 und H_1 bedeuten die Punkte u und u_1 der Fig. 22.

Die angestellten Betrachtungen lassen sich fast wörtlich auf galvanische Elemente (sowie auf alle anderen elektromotorisch wirksamen Anordnungen, wie die Thermosäule und die Dynamomaschine) übertragen, wenn man für die Druckdifferenz den Begriff Spannungsdifferenz und speziell für die durch die Schrauben erzeugte Druckdifferenz den Begriff der elektromotorischen Kraft einführt. Wie dort die Druckdifferenz durch die Rotation werden hier die Spannungsdifferenzen zwischen Elektrode und Flüssigkeit auf eine vorläufig rätselhafte Weise durch chemischen Gegensatz hervorgerufen, und die algebraische Summe der beiden Spannungsunterschiede ist das Maass der elektromotorischen Kraft des Elements. Der Zustand bei geschlossenem Hahn entspricht dem Zustand des „offenen Elements", die schwache Öffnung des Hahns der Einschaltung eines grossen Widerstandes und die volle Öffnung dem sogenannten Kurzschluss. Es war schon betont worden, dass der absolute Druck für die Bewegungsvorgänge in dem zum Vergleich erdachten hydrodynamischen Apparat nicht von Belang war. Aus demselben Grunde braucht man den absoluten Betrag der Spannung oder des Potentials an irgend einem Punkte der Leitung nicht zu kennen, was sehr wichtig ist, da man zwar die Differenz zweier Potentiale, aber nicht diese Potentiale selbst messen kann.

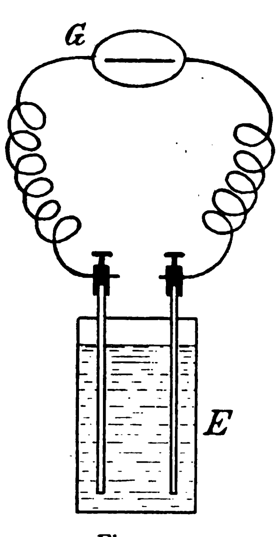


Fig. 24.

Messung elektromotorischer Kräfte. In Bezug auf die Messung elektromotorischer Kräfte von Elementen lehrt Fig. 23, dass das Element während der Messung stromlos sein muss, wenn nicht Korrekturen wegen der Spannungsverluste, die in den Diagrammen zum Ausdruck kommen, nötig werden sollen.

In Fig. 24 bedeute E ein Element von der elektromotorischen Kraft e und dem Widerstand w_1, G ein Galvanometer mit dem Widerstand w_2. (Galvanometer im weitesten Sinne heisst jedes Instrument, das die Stärke eines das Instrument passierenden Stromes an der Stärke irgend einer magnetischen Wirkung zu messen gestattet.) Die Verbindungsdrähte können so kurz und so dick gewählt sein, dass ihr Widerstand zu vernachlässigen ist. Dann wird nach dem Ohmschen Gesetz die Stromstärke

$$i = \frac{e}{w_1 + w_2} \tag{25}$$

Der Spannungsabfall im Element selbst beträgt $i \cdot w_1 = e\frac{w_1}{w_1 + w_2}$, der Spannungsabfall im Galvanometer $i \cdot w_2 = e\frac{w_2}{w_1 + w_2}$; natürlich ist $e\frac{w_1}{w_1 + w_2} + e\frac{w_2}{w_1 + w_2} = e$. Die Grösse $e\frac{w_2}{w_1 + w_2}$, also die um den inneren Spannungsabfall

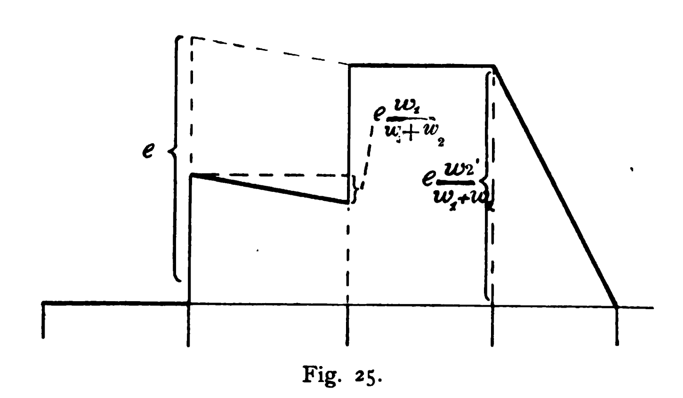


Fig. 25.

verminderte elektromotorische Kraft des Elementes heisst die Klemmenspannung. Fig. 25, die keiner Erläuterung bedarf, gibt die Verhältnisse schematisch wieder. Für den Fall, dass man w_1 verschwindend klein gegen w_2 machen kann, so dass es

als Addend neben w_2 verschwindet, geht Gleichung (25) über in $i = \frac{e}{w_2}$, $e = i \cdot w_2$. Ein zweites Element von gleichfalls verschwindendem innern Widerstand und der elektromotorischen Kraft e_1 würde in demselben Galvanometer die Stromstärke $i_1 = \frac{e_1}{w_2}$ hervorbringen und es würde sein

$$i : i_1 = \frac{e}{w_2} : \frac{e_1}{w_2} = e : e_1$$

d. h. die gemessenen elektromotorischen Kräfte würden den von ihnen hervorgebrachten Stromstärken proportional sein. Trägt man auf der Skala statt der einer bestimmten Ablenkung der Nadel entsprechenden Stromstärken in Ampere diese Werte multipliziert mit dem Widerstande w_2 des Instrumentes in Ohm auf, so gibt die Skala die elektromotorischen Kräfte direkt in Volt an.

Elektrometrische Messung. In der Mehrzahl der Fälle jedoch wird der innere Widerstand des zu messenden Elementes beträchtlich sein; auch ändert sich der Zustand eines Elementes und damit die elektromotorische Kraft oft bei Entnahme von Strom. Dann muss bei der Wahl der Messmethode hierauf Rücksicht genommen werden. Dies ist auf zwei Wegen möglich: Entweder, indem das Element gar nicht geschlossen und der Spannungsunterschied der Pole aus elektrostatischen Wirkungen der elektromotorischen Kraft ermittelt wird; oder bei geschlossenem Element durch den von Poggendorff eingeführten Kunstgriff der Kompensation. Zu Messungen nach dem zuerst genannten Prinzip bedient man sich in der Regel des Quadrantelektrometers von Thomson (Fig. 26). Das Instrument besteht in der Hauptsache aus einer zylindrischen Messingkapsel, die durch zwei zueinander senkrechte diametrale Schnitte in Quadranten geteilt ist. Im Innern schwebt eine Nadel, die mit dem einen Pol einer vielpaarigen Zambonischen Säule S verbunden ist. Der zweite Pol dieser Säule, ferner ein Pol des zu messenden Elements E und zwei gegenüberliegende

Quadranten sind mit der Erde verbunden und werden dadurch auf dem Potential Null erhalten. Die beiden andern Quadranten sind mit dem zweiten Pol des Elementes E verbunden, besitzen also das Potential e, wenn dies die elektromotorische Kraft des Elementes ist. Die Ausschläge der Nadel sind dann, wenn die Spannung von S hoch ist gegen e, proportional der elektromotorischen Kraft des zu messenden Elementes.

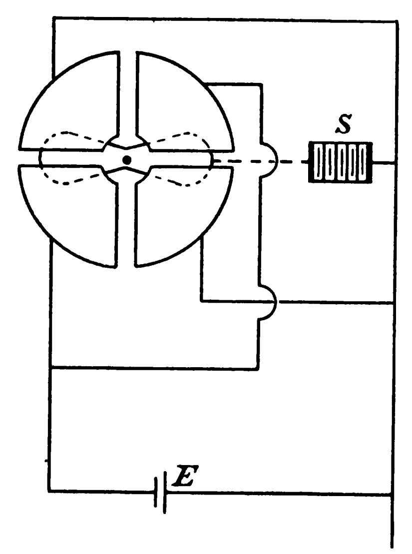


Fig. 26.

Kompensationsmethoden von Poggendorff und Du Bois-Reymond. Bildet man einen Stromkreis, indem man von zwei Elementen E_1 und E_2 einerseits die positiven, andererseits die negativen Pole untereinander verbindet — man bezeichnet das als Gegeneinanderschaltung —, so fliesst kein Strom, solange die beiden elektromotorischen Kräfte einander gleich sind. Im andern Fall kommt immer ein Strom zu stande, dessen Richtung durch die Richtung der grösseren elektromotorischen Kraft (E_1 in Fig. 27) bestimmt wird. Bringt

man nun noch eine Querverbindung AB an, so fliesst auch in dieser ein Strom, und zwar in der Richtung BA. Es ist dann immer möglich, den Widerstand von AB so zu wählen, dass durch E_2 kein Strom mehr fliesst, obleich seine Pole durch AB leitend verbunden sind. Die Bedingung ist nämlich, dass der Widerstand w der Leitung AE_1B zu dem Widerstand W der Leitung AB sich verhalte wie $(e_1 - e_2) : e_2$, wenn e_1 und e_2 bezw. die elektromotorischen Kräfte von E_1 und E_2 sind. Der Beweis ist etwas verwickelt, soll aber doch ausführlich gegeben werden, weil er manches zum Verständnis der elektrodynamischen Grundgesetze beitragen kann.

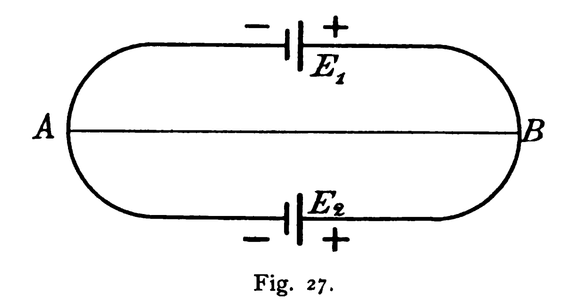


Fig. 27.

Der Einfachheit halber mag zunächst angenommen werden, dass der innere Widerstand beider Elemente sehr klein sei und vernachlässigt werden könne. Der Widerstand w setzt sich dann zusammen aus dem Widerstand w_a zwischen A und dem negativen Pol und dem Widerstand w_b zwischen B und dem positiven Pol des Elements E_1. Sodann sollen die Potentiale der Punkte A und B mit $\mathfrak{A}$ bezw. $\mathfrak{B}$, die Potentiale der positiven Pole bezw. mit $\mathfrak{P}_1$ und $\mathfrak{P}_2$ und die der negativen Pole mit $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ bezeichnet werden. Somit ist $e_1 = \mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1$, $e_2 = \mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2$ und die Voraussetzungen sind folgende:

$$1. \frac{w_a + w_b}{W} = \frac{\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1 - (\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2)}{\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2}$$

$$2. \mathfrak{P}_1 > \mathfrak{p}_1; \; \mathfrak{P}_2 > \mathfrak{p}_2$$

Voraussetzung 1 schliesst noch die dritte Voraussetzung ein, dass

$\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1$ grösser als $\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2$ sei, d. h. dass das Element E_1 die grössere elektromotorische Kraft habe, denn sonst würde der Quotient $\frac{w_a + w_b}{W}$ negativ, also entweder $w_a + w_b$ oder W negativ werden, was nicht möglich ist, da Widerstände immer positive Werte haben müssen.

Der Beweis stützt sich ausser auf das Ohmsche Gesetz auf das Gesetz von Kirchhoff über Stromverzweigungen. Danach ist die Summe aller nach einer Verzweigungsstelle hinfliessenden Ströme gleich der Summe der von ihr wegfliessenden Ströme. Das Potential fällt, wie als bekannt vorausgesetzt werden kann, in der Richtung des positiven Stromes.

Zunächst lässt sich zeigen, dass der Strom nicht von A nach B fliessen, $\mathfrak{A}$ nicht grösser als $\mathfrak{B}$ sein kann. Denn wäre dies der Fall, so müsste nach Kirchhoff Strom von B entweder nach E_1, oder nach E_2, oder nach E_1 und E_2 zugleich fliessen. Im ersten Fall wäre $\mathfrak{B}$ grösser als $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{p}_1$ grösser als $\mathfrak{A}$ und daher auch grösser als $\mathfrak{B}$, also $\mathfrak{p}_1 > \mathfrak{P}_1$ entgegen Voraussetzung 2. Im zweiten Fall wäre $\mathfrak{B} > \mathfrak{P}_2$, $\mathfrak{p}_2 > \mathfrak{A} > \mathfrak{B}$, also $\mathfrak{p}_2 > \mathfrak{P}_2$, ebenfalls gegen Vorraussetzung 2. Der dritte Fall würde sowohl $\mathfrak{p}_1 > \mathfrak{P}_1$ als auch $\mathfrak{p}_2 > \mathfrak{P}_2$ ergeben, somit erst recht der Voraussetzung 2 widersprechen.

AB kann aber auch nicht stromlos, $\mathfrak{A}$ nicht gleich $\mathfrak{B}$ sein. Wäre $\mathfrak{A} = \mathfrak{B}$, und flösse auch in dem Kreise AE_1BE_2A kein Strom, so wäre $\mathfrak{A} = \mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{P}_1$ und daher $\mathfrak{p}_1 = \mathfrak{P}_1$, gegen Voraussetzung 2. Flösse dagegen Strom im Kreise AE_1BE_2A, während $\mathfrak{A} = \mathfrak{B}$ wäre, so müsste, wenn der Strom die Richtung AE_1 hätte, $\mathfrak{p}_2$ grösser als $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{P}_2$ aber kleiner als $\mathfrak{B}$, daher auch kleiner als $\mathfrak{A}$, somit $\mathfrak{p}_2$ grösser als $\mathfrak{P}_2$ sein, gegen Voraussetzung 2 Bei umgekehrter Stromrichtung wäre $\mathfrak{p}_1$ grösser als $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{P}_1$ aber kleiner als $\mathfrak{B}$, daher auch kleiner als $\mathfrak{A}$, somit $\mathfrak{P}_1$ kleiner als $\mathfrak{p}_1$, gegen Vorraussetzung 2.

Es folgt, dass auf jeden Fall ein Strom in der Richtung von B nach A fliesst. Nach dem Kirchhoffschen Satze sind dann

in Bezug auf die Richtung des Stromes in den Zweigen AE_1B und AE_2B drei Fälle möglich: der Strom fliesst I. von B nach E_1 und von E_2 nach B, II. von E_1 nach B und von B nach E_2, III. von E_1 nach B und von E_2 nach B.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} E_1 \nwarrow \\ A \xleftarrow{\quad} B \\ E_2 \nearrow \\ \text{I} \end{array} & \begin{array}{c} E_1 \searrow \\ A \xleftarrow{\quad} B \\ E_2 \swarrow \\ \text{II} \end{array} & \begin{array}{c} E_1 \searrow \\ A \xleftarrow{\quad} B \\ E_2 \nearrow \\ \text{III} \end{array} \end{array}$$

Im Fall I wäre

$$\begin{array}{c} \mathfrak{P}_1 < \mathfrak{B} \\ \mathfrak{p}_1 > \mathfrak{A} \\ \hline \mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1 < \mathfrak{B} - \mathfrak{A} \end{array}$$

und

$$\begin{array}{c} \mathfrak{P}_2 > \mathfrak{B} \\ \mathfrak{p}_2 < \mathfrak{A} \\ \hline \mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2 > \mathfrak{B} - \mathfrak{A} \end{array}$$

also

$$\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1 < \mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2$$

gegen Voraussetzung 3.

Im Fall II wäre, wenn die Stromstärke in BA mit J_1, die in AE_1B mit J_2 bezeichnet wird,

$$\begin{array}{c} \mathfrak{B} > \mathfrak{P}_2 \\ \mathfrak{A} < \mathfrak{p}_2 \\ \hline \mathfrak{B} - \mathfrak{A} > \mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2 \end{array}$$

und nach dem Ohmschen Gesetz

$$J_1 > \frac{\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2}{W}.$$

Ferner wäre nach demselben Gesetz

$$\mathfrak{A} - \mathfrak{p}_1 = J_2 \cdot w_a$$
$$\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{B} = J_2 w_b$$
$$J_2 = \frac{\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1 - (\mathfrak{B} - \mathfrak{A})}{w_a + w_b}.$$

Setzt man für $\mathfrak{B} - \mathfrak{A}$ das kleinere $\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2$, so wird

$$J_2 < \frac{\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1 - (\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2)}{w_a + w_b}$$

und nach Anwendung von Voraussetzung 1

$$J_2 < \frac{\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2}{W},$$

also

$$J_2 < J_1,$$

entgegen dem Kirchhoffschen Satze, der verlangt, dass im Gegenteil J_1 nur ein Teil von J_2 sei.

Für Fall III ergibt sich:

$$\begin{array}{c} \mathfrak{B} < \mathfrak{P}_2 \\ \mathfrak{A} > \mathfrak{p}_2 \\ \hline \mathfrak{B} - \mathfrak{A} < \mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2 \end{array}$$

und deshalb

$$J_2 > \frac{\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{p}_1 - (\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2)}{w_a + w_b},$$

also

$$J_2 > J_1,$$

während in diesem Fall J_2 nur ein Teil von J_1 sein kann.

Die Beweisführung bleibt im Prinzip dieselbe, wenn der Widerstand der Elemente berücksichtigt wird, nur dass dann noch die Potentiale an den Endflächen der Elektrolyte einzuführen sind und $w_a + w_b$ um den Widerstand von E_1 vergrössert werden muss.

Wenn nun im Zweige AE_2B kein Strom fliessen kann, so ist $\mathfrak{P}_2 = \mathfrak{B}$, $\mathfrak{p}_2 = \mathfrak{A}$, also $\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{p}_2 = e_2 = \mathfrak{B} - \mathfrak{A}$, d. h. die Potentialdifferenz zwischen B und A ist gleich der gesuchten elektromotorischen Kraft des Elements E_2.

Zur Ausführung der Methode ist es nur nötig, erstens den Widerstand von AB so zu regulieren, dass ein in die Leitung AE_2B eingefügtes empfindliches Galvanometer Stromlosigkeit anzeigt, und zweitens die Spannungsdifferenz zu messen, die in diesem Augenblick zwischen A und B herrscht. Poggendorff mass zu diesem Zweck mit einem in der Leitung AE_1B befindlichen Amperemeter die Stromstärke J_2 $(= J_1)$ und berechnete aus dieser und dem Widerstand W von AB die Spannung nach $e_2 = J_1 W$. Du Bois-Reymond änderte die Methode

folgendermaassen ab: Die Stromquelle E_1 (Fig. 28) ist durch einen gleichmässig starken Draht AC geschlossen, der über einer Millimeterskala ausgespannt ist. Der eine Pol des zu prüfenden Elements E_2 wird durch ein Galvanometer mit A verbunden, der andere mit einem auf dem Messdraht verschiebbaren Schleifkontakt B. Dieser wird so lange verschoben, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr anzeigt. Um die Elemente möglichst wenig zu beanspruchen, werden die beiden Stromkreise immer nur auf ganz kurze Zeit durch Druck auf einen Stromschlüssel bei A hergestellt. Es wird nun E_2 durch

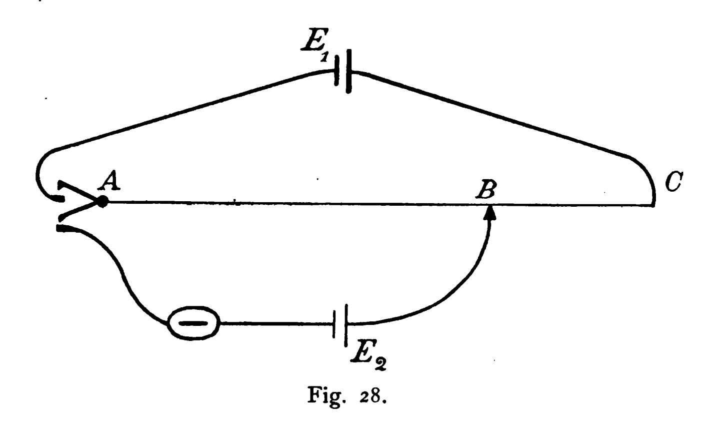


Fig. 28.

ein Element von bekannter elektromotorischer Kraft e_3 ersetzt und der Schleifkontakt wieder auf Stromlosigkeit eingestellt: e_2 und e_3 verhalten sich dann direkt wie die Entfernungen zwischen A und der jedesmaligen Stellung des Kontaktes. Denn wenn (was allerdings vorangesetzt wird) e_1, w und W sich während der Messung nicht geändert haben, so ist die Stromstärke immer dieselbe gewesen, und bei gleicher Stromstärke verhalten sich die Spannungsdifferenzen an den Enden zweier Leiter von überall gleichem Querschnitt wie ihre Längen.

Auch für das scheinbare Paradoxon, dass ein geschlossenes Element unter Umständen stromlos bleiben kann, lässt sich leicht ein Beispiel aus der Hydrodynamik finden. Wenn man

zwei Gefässe, in denen Wasser verschieden hoch steht (Fig. 29), durch ein enges Rohr von einem zum andern Boden verbindet, so fliesst, wegen der Enge des Rohres langsam, Wasser von A nach B, wenn das Wasser in A höher steht als in B. Setzt man nun an das enge Rohr ein weites Hahnrohr, so fliesst bei einer ganz bestimmten Öffnung des Hahnes nur Wasser aus A ab, während das Wasser in B in Ruhe bleibt. In einem an der Verzweigungsstelle angebrachten Manometerrohr C herrscht dann dasselbe Niveau wie in B, ein Beweis, dass das strömende Wasser auf dem Wege von A bis zu der Verzweigung einen Druckverlust gleich der Differenz der Drucke in A und B erlitten hat. Die Analogie würde noch vollständiger werden, wenn man zwei in sich zurückkehrende Wasserleitungen annähme, die einen Teil gemeinsam hätten, und in denen rotierende Schrauben eine Zirkulation des Wassers hervorzubringen bestrebt wären. Bei „Stromlosigkeit“ in der Leitung mit schwächerer Schraube wäre dann die Druckdifferenz zwischen den Enden des gemeinsamen Teiles der Leitung gleich der Druckdifferenz, die das schwächere Schraubensystem im Maximum zu erzeugen vermöchte.

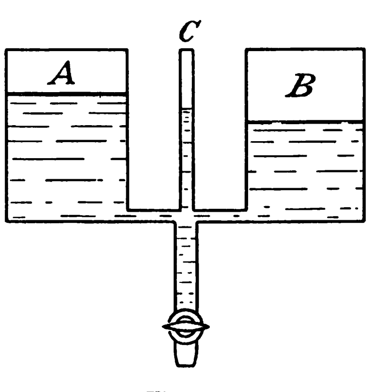
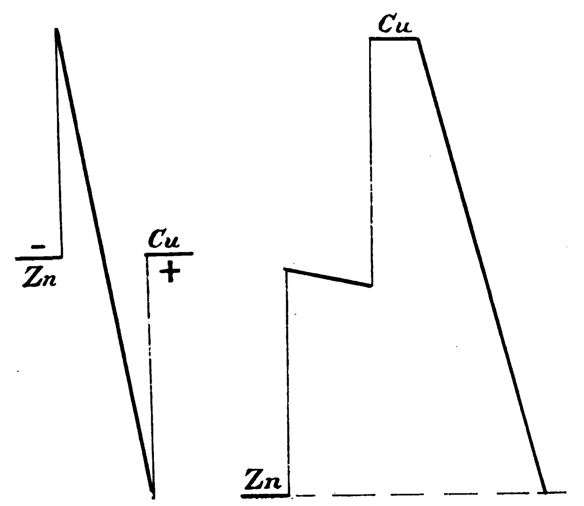


Fig. 29.

Leistung eines Elements. Die Leistung (Energieentwicklung pro Sekunde) eines Elements, das wie das Daniellsche chemische Energie ohne Rest in elektrische Energie verwandelt, ist offenbar gleich dem chemischen Umsatz pro Sekunde, also nach dem Faradayschen Gesetz der Stromstärke proportional. Die grösste Stromstärke erzielt man, indem man den äusseren Widerstand gleich Null macht, d. h. bei totalem Kurzschluss. Man bringt dadurch beide Pole auf gleiches Potential, und der

gesamte Spannungsverlust findet auf dem Wege des Stromes durch das Element selbst statt (Fig. 29 a), wo die ganze entwickelte Energie in Wärme übergeht. Dies Verfahren würde angebracht sein, wenn es sich darum handelte, den Raum, in dem das Element sich befände, zu heizen, nicht aber, wenn die Energie ausserhalb des Elements nutzbar gemacht werden sollte. In diesem Fall wird der Nutzeffekt desto grösser, je kleiner die Stromstärke, also je kleiner der absolute Effekt oder



a. Kurzschluss. *b.* Schliessung durch grossen Widerstand.
Fig. 29.

die Leistung gemacht wird. Es lässt sich zeigen, dass die grösste absolute Leistung im äusseren Stromkreise bei gleichem äusseren und inneren Widerstand erreicht wird; der Nutzeffekt beträgt dann, wenn nur die Arbeit im äusseren Kreise verwendet werden soll, 50 %. Folgende kleine Tabelle zeigt die relative Grösse von Gesamtleistung (L) und Leistung im innern (L_i) und im äusseren Kreise (L_a), ferner den Nutzeffekt in der äusseren Leitung $\frac{100\,L_a}{L}$, wenn innerer (w_i) und äusserer

(w_a) Widerstand das bezeichnete Verhältnis haben und die maximale Leistung bei Kurzschluss = 100 gesetzt wird.

	L	L_i	L_a	$\frac{100\,L_a}{L}$
$w_a = 99 w_i$	1	0,01	0,99	99
$w_a = w_i$	50	25	25 max.	50
$99 w_a = w_i$	99	98,01	0,99	1

Zehntes Kapitel.

Elektromotorische Kräfte und mechanische Wärmetheorie.

Primäre und sekundäre Wärmen. Die experimentelle Prüfung der Thomsonschen Regel (s. Gleichung (24)) kann am einfachsten so erfolgen, dass die erzeugte elektrische Energie wieder in Wärme zurückverwandelt wird; diese Wärmemenge müsste der aus den thermochemischen Daten berechneten Wärmemenge gleich sein, die der Grösse des chemischen Umsatzes im Element entspricht. Man könnte das Element in ein Kalorimeter setzen und kurzschliessen, nach einiger Zeit den Strom unterbrechen und einerseits die Wärmeentwicklung, andererseits den chemischen Umsatz — im Daniellelement zum Beispiel durch Wägung des abgeschiedenen Kupfers — bestimmen; doch würde man dann nicht sicher sein, dass die ganze im Kalorimeter erzeugte Wärme zuvor in Form von elektrischer Energie vorhanden gewesen wäre. Dagegen kann man die aus der elektrischen Energie stammende Wärme fast vollständig gewinnen, wenn man den Strom durch einen beträchtlichen Widerstand leitet, der sich in einem Kalorimeter befindet; wie die auf den vorigen Seiten angestellten Betrachtungen über die Leistung im innern und äussern Stromkreise zeigen, ist der Anteil der nicht mitgemessenen Energie durch das Verhältnis des innern Widerstandes zum Gesamtwiderstand bestimmt und

kann verschwindend klein gemacht werden. Die auf elektrischem Wege gewonnene Wärme soll als elektrische oder primäre, die aus der Wärmetönung berechnete als chemische Wärme bezeichnet werden. Tatsächlich fanden Favre, Thomson, Braun u. a. bei einer grossen Zahl von Ketten[1]) die elektrische und die chemische Wärme nahezu gleich, wie einige Beispiele zeigen mögen. Im folgenden ist die chemische Wärme des Daniellelements = 100 gesetzt worden.

Element				Elektrische Wärme	Chemische Wärme
Zn	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	Cu	98,9	100
Zn amalg.	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	Cu	100,0	100
Cd	$CdSO_4$	$CuSO_4$	Cu	68,5	67,0
Zn	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	Cd	30,7	33,0
Zn amalg	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	Cd	32,8	—
Cd	$Cd(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2$	Cu	65,8	67,2
Zn	$ZnCl_2$	$CuCl_2$	Cu	96,6	100,6

In der Mehrzahl aller untersuchten Fälle ergeben sich jedoch wesentliche Unterschiede zwischen elektrischer und chemischer Wärme, und zwar sowohl nach der einen wie nach der andern Seite hin. Folgende Beispiele lassen den Grad dieser Abweichungen erkennen:

Element					Elektrische Wärme	Chemische Wärme
Mg	$MgSO_4$		$CdSO_4$	Cd	82,2	181
Fe	$FeSO_4$	H_2SO_4	$CuSO_4$	Cu	58,6	14,4
Zn	$ZnSO_4$		$FeSO_4$	Fe	38	26
Cd	$CdSO_4$		$FeSO_4$	Fe	6,1	—7,2
Pb	$Pb(C_2H_3O_2)_2$		$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Cu	45,6	31,0
Zn	$ZnBr_2$		$CuBr_2$	Cu	103	100,4
Ag	$AgNO_3$	HNO_3	$PtCl_4$	Pt	7,3	—30,6.

1) Die Ausdrücke Kette, Voltasche Kette oder Säule (franz. pile de Volta) bezogen sich ursprünglich auf den aus zahlreichen Plattenpaaren aufgebauten, von Volta erfundenen Apparat. Heute ge-

Da das Gesetz von der Erhaltung der Energie keine Ausnahme gestattet, so muss der fehlende Teil an chemischer und das Zuviel an elektrischer Wärme als Entwicklung oder Verbrauch von Wärme im Element selbst zum Ausdruck kommen. Ist die elektrische Wärme kleiner als die chemische, so muss das Element, während es arbeitet, sich erwärmen, im andern Fall sich abkühlen. Man kann diese sogenannten **sekundären Wärmen** neben den primären messen, wenn man das Element selbst in ein zweites Kalorimeter setzt. So fand **Favre** die folgenden Werte für die Entwicklung von 1 Grammäquivalent Wasserstoff in der Kette Zn | H_2SO_4 verd. | Pt:

Totale Wärme	Primäre Wärme	Sekundäre Wärme
19834	15172	4662.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette berechnet sich nach Gleichung (24) zu $\frac{19834}{1 \cdot 23073} = 0{,}860$ Volt; tatsächlich beträgt sie nur $\frac{15172}{1 \cdot 23073} = 0{,}658$ Volt, und $\frac{4662}{1 \cdot 23073} =$ 0,202 Volt oder 23,5 Prozent der Gesamtwärme gehen wegen der sekundären Wärme verloren.

Die Gleichung von Helmholtz. Wie die Abweichungen von der Thomsonschen Regel zeigen, lassen sich elektromotorische Kräfte aus den Wärmetönungen allein nicht berechnen. **Helmholtz** ist durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik zu einer Formel gelangt, die den Zusammenhang zwischen den sekundären Wärmen und den elektromotorischen Kräften zum Ausdruck bringt.

Während der erste Hauptsatz der Thermodynamik die Unzerstörbarkeit der Energie statuiert, beschäftigt sich der zweite mit der Frage, ob und in welchem Grade die eine

---

braucht man die Bezeichnung Kette für ein galvanisches Element, wenn nicht der konkrete Apparat, sondern nur eine bestimmte Zusammenstellung von Leitern erster und zweiter Klasse gemeint ist.

Energieform in eine von den anderen verwandelbar ist. Das Ergebnis ist, dass die Möglichkeit der Umwandlung von Wärme in äussere Arbeit eine sehr beschränkte ist. Bei einem Kreisprozess, d. h. einem Vorgang, nach dessen Ablauf alle beteiligten Stoffe sich wieder im Anfangszustande befinden, kann Arbeit aus Wärme nur entstehen, wenn gleichzeitig eine andere Menge Wärme von höherer auf niedere Temperatur fällt. Das Maximum von Arbeit, das hierbei gewonnen werden kann, ist

$$Q\frac{dT}{T}, \tag{26}$$

wenn Q die Wärmemenge bedeutet, die gleichzeitig von der Temperatur $T + dT$ (T vom absoluten Nullpunkt -273^0 gezählt) auf die Temperatur T gesunken ist.

Diesen Satz wandte Helmholtz auf galvanische Elemente an, die einem Kreisprozess unterworfen werden können. Solche Ketten müssen so beschaffen sein, dass sie, nachdem sie eine Zeitlang Strom geliefert haben, wieder in den anfänglichen Zustand zurückgeführt werden können, wenn dieselbe Strommenge in umgekehrter Richtung eingeleitet wird. Man nennt derartige Ketten umkehrbar oder reversibel, im Gegensatze zu den irreversibelen Ketten, die bei der gleichen Behandlung dauernde Veränderungen erleiden. Ein nicht umkehrbares Element ist das oben erwähnte aus Zink, verdünnter Schwefelsäure und Platin. Es liefert einen Strom, der in der Flüssigkeit vom Zink zum Platin geht, wobei in der Lösung Zinksulfat sich bildet und am Platin Wasserstoff entweicht. Ein Strom in umgekehrter Richtung entwickelt dagegen am Platin Sauerstoff und Wasserstoff am Zink. Umkehrbar ist das Daniellelement sowie die Ketten, die in der ersten Tabelle auf S. 125 aufgeführt sind, also Kombinationen aus zwei Metallen, von denen jedes in die Lösung eines seiner Salze taucht.[1])

1) Dass solche Kombinationen nicht notwendig umkehrbar sein müssen, zeigt das Beispiel der Kette $Mg \mid MgSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$; ein Strom vom Cadmium durch die Lösung zum Magnesium scheidet nicht Magnesium, sondern Wasserstoff ab.

Die Ableitung der Helmholtzschen Gleichung gestaltet sich wie folgt: Ein umkehrbares Element werde in ein sehr grosses Wärmereservoir von der absoluten Temperatur T gebracht und ausserhalb durch einen grossen Widerstand so lange geschlossen, bis die Elektrizitätsmenge $F = 96540$ Coulombs durch das Element und den Widerstand geflossen ist. Beträgt hierbei die elektromotorische Kraft π, so ist die elektrische Energie πF nach aussen abgegeben worden. Das Element kann während dieses Vorgangs entweder Wärme aus der Umgebung aufnehmen oder an sie abgeben; dies ist, was wir oben als sekundäre Wärme bezeichnet haben. Ist Q die Wärmetönung des chemischen Prozesses, bezogen auf ein Grammatom des höchstwertigen der beiden Metalle und ν die Wertigkeit dieses Metalls, so ist der Durchgang der Elektrizitätsmenge F mit dem Verbrauch der chemischen Energie $\frac{Q}{\nu}$ verbunden, und nach dem Satz von der Erhaltung der Energie muss die sekundäre Wärme gleich $\pi F - \frac{Q}{\nu}$ sein. Wird nun das Element in ein zweites Wärmereservoir von der Temperatur $T + dT$, wo dT eine sehr kleine Grösse ist, gebracht, und ist bei dieser Temperatur die elektromotorische Kraft verschieden von π, etwa gleich $\pi + d\pi$, so ist, wenn jetzt dieselbe Elektrizitätsmenge F in umgekehrter Richtung durch das Element geleitet wird, die elektrische Energie $(\pi + d\pi) F$ aufzuwenden. Diese geht zum Teil in chemische Energie über, die wieder gleich $\frac{Q}{\nu}$ gesetzt werden kann[1]), der Rest $(\pi + d\pi) F - \frac{Q}{\nu}$ erscheint als Wärme, die dem Reservoir zugeführt oder ihm entzogen wird. Wenn das Element endlich in das erste Reservoir zurück-

1) Genau genommen ist die Wärmetönung ebenfalls etwas veränderlich mit der Temperatur, da die Wärmekapazitäten der reagierenden und der entstehenden Stoffe im allgemeinen verschieden sind. Der Temperaturkoëffizient der Wärmetönungen ist aber als ausserordentlich klein anzusehen und kann hier gleich Null gesetzt werden.

gebracht wird und dort wieder die Temperatur T angenommen hat, so ist der Anfangszustand wieder erreicht. Während dieses Kreisprozesses ist die elektrische Energie πF nach aussen abgegeben und die elektrische Energie $(\pi + d\pi) F$ von aussen zugeführt worden, so dass die dem System zugeführte elektrische Arbeit $(\pi + d\pi)F - \pi F = d\pi F$ beträgt. Im übrigen ist Wärme aus dem einen Reservoir in das andere transportiert worden, und zwar aus dem ersten in das zweite, also von niederer zu höherer Temperatur, wenn $\frac{Q}{\nu}$ kleiner und umgekehrt, wenn $\frac{Q}{\nu}$ grösser war als πF bezw. als $(\pi + d\pi)$. Im ersten Fall ist an dem System während des Kreisprozesses Arbeit geleistet worden und $d\pi F$ ist positiv zu nehmen; im zweiten Fall hat das System Arbeit geliefert, was einen negativen Wert von $d\pi F$ bedeutet. Die Wärmemenge, die von niederer auf höhere oder von höherer auf niedere Temperatur gebracht worden ist, beträgt $\pi F - \frac{Q}{\nu}$, da $d\pi$ neben π eine sehr kleine Grösse ist und deshalb $(\pi + d\pi)F - \frac{Q}{\nu}$ ohne nennenswerten Fehler gleich $\pi F - \frac{Q}{\nu}$ gesetzt werden kann. Die maximale Arbeit, die hierbei gewonnen werden kann oder aufgewendet werden muss, ergibt sich nach Gleichung (26) zu $\left(\pi F - \frac{Q}{\nu}\right) \frac{dT}{T}$. Es wird demnach

$$d\pi F = \left(\pi F - \frac{Q}{\nu}\right) \frac{dT}{T},$$

$$\frac{d\pi}{dT} FT = F\pi - \frac{Q}{\nu}, \tag{27}$$

$$\pi = \frac{Q}{\nu F} + T\frac{d\pi}{dT}. \tag{28}$$

Temperaturkoëffizient. $\frac{d\pi}{dT}$ ist das, was man den Temperaturkoëffizienten der elektromotorischen Kraft eines galva-

nischen Elements nennt. Aus ihm und der Wärmetönung lässt sich nach der Gleichung von Helmholtz die elektromotorische Kraft für jede Temperatur berechnen. Ist der Temperaturkoëffizient positiv, so wird π grösser als die Thomsonsche Regel voraussehen lässt, die chemische Energie reicht nicht aus, den Energiebedarf des Elements zu decken und das arbeitende Element muss aus der Umgebung Wärme aufnehmen oder sich abkühlen; insofern stellt es eine Maschine dar, die bei konstanter Temperatur Wärme in Arbeit zu verwandeln vermag. Bei negativem Temperaturkoëffizienten ist π kleiner, als der verbrauchten chemischen Energie entspricht, der Überschuss der chemischen Energie tritt als Wärme auf, das Element gibt Wärme ab, während es arbeitet, oder es erhitzt sich.

Gleichung (28) zeigt ferner, unter welcher Bedingung die Helmholtzsche und die Thomsonsche Gleichung ineinander übergehen, d. h. unter welcher Bedingung die Wärmetönung ein direktes Maass für die elektromotorische Kraft abgibt. Dies ist der Fall, wenn der Ausdruck $T\frac{d\pi}{dT} = 0$, also entweder T oder der Temperaturkoëffizient gleich Null wird. Hieraus war zu vermuten, dass alle Ketten, für welche die Thomsonsche Regel nahezu stimmt, einen äusserst kleinen Temperaturkoëffizienten haben müssten. Die Untersuchungen von Jahn haben diese Vermutung vollkommen bestätigt. Jahn berechnete die sekundären Wärmen einmal aus der beobachteten elektromotorischen Kraft und der bekannten Wärmetönung, das andere Mal aus dem gemessenen Temperaturkoëffizienten. Der Ausdruck $F\pi - \frac{Q}{\nu}$ bedeutet ja die von dem arbeitenden Element aufgenommene Wärme, während man die dabei entwickelte Wärme als die sekundäre bezeichnet; für diese gilt daher der Ausdruck $-\left(F\pi - \frac{Q}{\nu}\right)$ oder auch $\frac{Q}{\nu} - F\pi$. Formt man Gleichung (27) um in

$$(29) \qquad \frac{Q}{\nu} - F\pi = -\frac{d\pi}{dT}FT,$$

so hat hat man den doppelten Ausdruck für die sekundäre Wärme, dessen man bedarf. So fand Jahn für das Daniell-element Cu | $CuSO_4 + 100 H_2O$ | $ZnSO_4 + 100 H_2O$ | Zn (die Energie ist in Grammkalorien, der Temperaturkoëffizient pro Grad angegeben).

π 0°	$\frac{Q}{\nu}$	$F\pi$	$\frac{d\pi}{dT}$	$\frac{Q}{\nu} - F\pi$	$-\frac{d\pi}{dT} FT$
1,0962	25055	25263	0,000034	— 208	— 214

Der Temperaturkoëffizient ist also, wenn auch sehr klein, positiv, die elektromotorische Kraft grösser als der chemischen Wärme entspricht und das Element arbeitet unter Abkühlung. Auch an folgenden Ketten, die beträchtlicher von der Thomsonschen Regel abweichen, bestätigt sich die Helmholtzsche Gleichung:

Element	π 0°	$\frac{Q}{n}$	$F\pi$	$\frac{d\pi}{dT}$	$\frac{Q}{n} - F\pi$	$-\frac{d\pi}{dT} FT$
Cu | $Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq | $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 100 H_2O$ | Pb	0,4764	8262	10980	0,000385	—2718	—2422
Ag | AgCl | $ZnCl_2 + 25 H_2O$ | Zn	0,9740	23574	22454	—0,000202	+1120	+1270
Ag | $AgNO_3$ | $Cu(NO_3)_2$ | Cu	0,458 (18,5°)	15020	10560	—0,000708	+4460	+4460
Hg | HgCl, 0,01 nKCl | $nKNO_3$ | 0,01 nKOH, Hg_2O | Hg	0,1483	—1640	+3783	0,000837	—5423	—5638

Freie Energie. Am bemerkenswertesten ist das Verhalten des zuletzt aufgeführten „Elements von Bugarszky". In diesem geht der Strom vom Merkurooxyd zum Merkurochlorid, wobei am einen Pol aus Quecksilber und Hydroxylionen Merkurooxyd und Wasser gebildet, am andern aus Merkurochlorid Quecksilber gefällt wird. Die von den Hydroxylionen zurückgelassenen Kaliumionen ersetzen dann die Merkurionen des Merkurochlorids, so dass

der chemische Vorgang derselbe ist, als wenn Merkurochlorid durch Kaliumhydroxyd nach der Gleichung

$$2HgCl + 2KOH = Hg_2O + 2KCl + H_2O$$

zersetzt worden wäre. Dieser Vorgang ist aber mit Wärmeverbrauch verbunden, ein Beweis, dass auch ein endothermischer chemischer Prozess elektrische Energie zu liefern imstande ist. Man sieht also, dass die Wärmetönung ein Maass für die elektromotorische Kraft nicht bildet und dass sie nicht einmal die Richtung bestimmt, in der der Strom verläuft. In dem Element von Bugarszky sollte der elektrolytische Vorgang, wenn die elektrische Energie durch direkte Umwandlung der chemischen Energie entstände, im Sinne der Gleichung

$$Hg_2O + 2KCl + H_2O = 2HgCl + 2KOH$$

verlaufen und der Strom in der Richtung vom Merkurochlorid zum Oxyd gehen. Da das Gegenteil eintritt, so muss ein anderer Faktor als die Wärmetönung die Richtung, in der ein chemisches System reagiert, bestimmen und die Arbeit, die bei dieser Reaktion gewonnen werden kann, abgrenzen. Helmholtz führte für diesen Faktor den Begriff der freien Energie ein. Danach besitzt ein Körper oder ein System von Körpern einen bestimmten Gehalt an freier Energie und ist erst dann im Gleichgewicht, wenn die freie Energie den kleinsten bei der herrschenden Temperatur möglichen Wert angenommen hat. Deshalb ist jeder von selbst verlaufende Vorgang mit einer Abnahme und ein solcher, der durch Zuführung von äusserer Arbeit zu stande kommt, mit einer Zunahme der freien Energie verbunden. Von der freien ist die Gesamtenergie zu unterscheiden, deren Änderung durch die Wärmetönung gemessen wird. Meistens ist die Änderung der Gesamtenergie grösser als die der freien Energie, da aber beide Grössen einander oft sehr nahe kommen, so kann die Wärmetönung einer chemischen Reaktion allenfalls zu einer ungefähren Schätzung der von der Reaktion geleisteten äusseren Arbeit und zur Berechnung elektromotorischer Kräfte dienen. Welchen geringen Grad von Sicherheit dieses Verfahren indessen

besitzt, werden die oben angeführten Beispiele zur Genüge gelehrt haben.

Elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten nach Helmholtz. Bei gewissen Kombinationen kann sogar die Wärmetönung, also jeder Bezug auf die chemische Energie ganz herausfallen, wie gleichfalls zuerst von Helmholtz gezeigt worden ist. Lässt man zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyten sich berühren und taucht in beide Elektroden aus demselben Metall, das in der Lösung das Kation bildet, so wird die Elektrode in der konzentrierten Lösung negativ, die andere positiv elektrisch, und wenn man beide verbindet, zirkuliert ein Strom, der im Elektrolyten von der verdünnten zur konzentrierten Lösung geht. Hierbei wird, wenn 96540 Coulombs durch den Schliessungsbogen gegangen sind, 1 Grammäquivalent Metall an der einen Elektrode aufgelöst und ebensoviel auf der andern niedergeschlagen; ferner wurden n Grammäquivalente Kationen, wenn n die Überführungszahl (S. 34 ff.) des Kations bedeutet, durch die Grenzfläche zwischen den Lösungen (wie durch jeden andern Querschnitt) aus der verdünnten in die konzentrierte und $1-n$ Grammäquivalente Anionen aus der konzentrierten in die verdünnte transportiert. Die konzentriertere Lösung erleidet daher in Summa einen Verlust von $1-n$ Grammäquivalenten Kationen und Anionen, die verdünntere einen ebenso grossen Zuwachs. Dieser Vorgang ist umkehrbar, denn wenn 96540 Coulombs in der umgekehrten Richtung durchgeleitet werden, so werden n Grammäquivalente Kationen und $1-n$ Grammäquivalente zurücktransportiert, das vorher niedergeschlagene Metall löst sich wieder auf und das vorher aufgelöste schlägt sich nieder. Die Arbeit, die gewonnen werden kann, wenn die Kette in Tätigkeit tritt und die Arbeit, die den Anfangszustand wiederherstellt, sind gleich gross, nämlich π 96540 Voltcoulombs, wenn mit π die elektromotorische Kraft der Kette bezeichnet wird. Es wird hierbei vorausgesetzt, dass beide Elekroden sich in derselben Höbe befinden; im anderen Falle würde das eine Jon auf absteigendem, das andere auf an-

steigendem Wege transportiert werden und Arbeit durch die Gravitation geleistet oder zu ihrer Überwindung verbraucht werden, je nachdem, in welcher Richtung sich die grössere Masse bewegte. Auch soll der Widerstand des Elements so gering sein, dass die zu seiner Überwindung gebrauchte elektrische Energie nicht in Betracht kommt. Endlich sollen die Elektroden und damit die sie umgebende Menge der Lösung so gross gewählt sein, dass die Konzentration durch Zufuhr oder Verlust von $(1-n)$ Grammäquivalenten sich nicht merklich ändert. Nun lässt sich die Veränderung, die das arbeitende Element erleidet, noch auf einem anderen, gleichfalls umkehrbaren Wege bewirken, der zur Berechnung der zu gewinnenden Arbeit führen kann. Der vom Element gelieferte Strom bewirkt nichts anderes, als dass die konzentriertere Lösung (A) sich verdünnt, etwa von c_1 auf $c_1 - dc_1$, die verdünntere (B) sich konzentriert, etwa von c_2 auf $c_2 + dc_2$. Man kann also, um dasselbe zu erzielen, die Lösung B verdunsten lassen, bis ihre Konzentration auf $c_2 + dc_2$ gestiegen ist, und den Dampf in der konzentrierteren Lösung kondensieren, nachdem man diese in zwei Teile geteilt hat, von denen der eine $1-n$ Grammäquivalente des Elektrolyten enthält. Diesem Teile wird lange Wasser zugeführt, bis er ebenfalls die Konzentration $c_2 + dc_2$ erreicht hat, worauf er mit B vereinigt wird. Wenn der übrige Wasserdampf dann von dem anderen Teile von A aufgenommen ist, so ist derselbe Zustand wie nach dem Durchleiten von 96540 Coulombs erreicht. Der Prozess der Verdunstung und Kondensation vermag ein bestimmtes Quantum Arbeit zu liefern, da der Druck des Wasserdampfes über der verdünnten Lösung grösser als über der konzentrierteren ist und z. B. einen Stempel in einem Zylinder, wenn auf der einen Seite der Dampf der konzentrierten, auf der andern der der verdünnten Lösung wirkte, mit der Differenz der Drucke vorwärts treiben würde. Der Vorgang ist ferner als umkehrbar dadurch gekennzeichnet, dass die Ausübung eines Druckes, der um ein unendlich kleines grösser als diese Differenz wäre, von der Seite der konzentrier-

teren Lösung her Wasser aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung befördern würde. Und da zwei umkehrbar geleitete Vorgänge, die von demselben Anfangs- zu demselben Endzustand führen, dasselbe Quantum an äusserer Arbeit leisten, gleichgültig, über welche Zwischenzustände der Weg geführt hat, so muss die auf elektrischem Wege gewonnene Arbeit der oben im einzelnen charakterisierten Verdampfungsarbeit gleich sein. Unter der Annahme, dass die Änderung des Dampfdruckes eines Lösungsmittels dem Salzgehalt proportional sei, ergab sich für diese Arbeit der Ausdruck

$$K\,(1-n)\,\log\frac{c_1}{c_2}.$$

wo K eine Konstante ist und die anderen Ziffern die gleiche Bedeutung wie vorhin haben.

Diese Formel wurde an Konzentrationsketten aus Kupfersulfatlösungen geprüft und ausreichend bestätigt. Eine sehr viel umfassendere Behandlung konnte die Berechnung elektromotorischer Kräfte aller Arten von Ketten erst durch die Anwendung der Theorien von Van't Hoff und Arrhenius erfahren.

Elftes Kapitel.

Die osmotische Theorie der Elektrolyse von Nernst.

Spannungsunterschiede zwischen Flüssigkeiten waren bereits von Volta beobachtet worden und du Bois-Reymond hatte 1867 zuerst versucht, sie zu messen. Die Erfolge blieben jedoch gering und mehr qualitativer Natur, bis Nernst 1889 die Fortschritte, welche die Theorie der Lösungen inzwischen gemacht hatte, auf das Problem anwandte und damit der Entwicklung der Elektrochemie einen ganz neuen Weg wies.

Diffusion von Elektrolyten. Nernst ging von der Erscheinung der Diffusion aus, die er vom Standpunkt der van't Hoffschen Lehre vom osmotischen Druck behandelte. Ein Gas, das an einen leeren Raum grenzt, und eine wässerige Lösung, die mit

reinem Wasser in Berührung ist, stehen unter denselben Gleichgewichtsbedingungen, wenn der Gasdruck und der osmotische Druck der Lösung gleich sind. Qualitativ verhalten sie sich auch ganz analog, indem das Gas sich in den leeren Raum, der gelöste Stoff sich in das Wasser ausbreitet, bis Gas- oder osmotischer Druck überall gleich sind. Während jedoch der Ausgleich der Gasdrucke fast momentan erfolgt, stellt sich die Gleichheit des osmotischen Druckes ausserordentlich langsam ein und erfordert oft ganze Wochen. Der Grund hierfür kann nur darin gefunden werden, dass die zu überwindenden Reibungswiderstände bei der Bewegung der gelösten Stoffe durch Wasser ganz beträchtliche sind. Die Diffusionsgeschwindigkeit unter dem Einfluss einer bestimmten Druck- oder Konzentrationsdifferenz hängt von eben diesem Reibungswiderstand ab, der für jede Molekülgattung eine bestimmte charakteristische Grösse bildet. Nun existieren nach der Theorie von Arrhenius die Ionen der Elektrolyte zum grossen Teil getrennt in der Lösung, also muss jeder Ionenart eine besondere Diffusionsgeschwindigkeit zukommen. Danach würde das beweglichere Ion bei der Bewegung aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung dem weniger beweglichen voraneilen, wenn nicht die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiv und dem negativ geladenen Ion eine Trennung der beiden in messbarer Menge verhinderte. Diese Anziehung bewirkt, dass die Bewegung des schnelleren Ions verlangsamt und die des langsameren beschleunigt wird, bis beide Geschwindigkeiten gleich sind, und die gemeinsame Geschwindigkeit erscheint bei der Messung als die Diffusionsgeschwindigkeit des Moleküls, durch dessen Zufall die Ionen entstanden waren. Die Rechnung ergibt die Summe der Reibungswiderstände der Ionen, während Kohlrausch aus der Leitfähigkeit und den Überführungszahlen die Einzelwiderstände berechnet hatte; die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Zahlen ist so gut, wie man bei der Schwierigkeit der experimentalen Behandlung der Diffusionserscheinungen nur erwarten konnte.

Flüssigkeitsketten. Die Entstehung von Potentialdifferenzen zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten wird nach Nernst dadurch erklärt, dass die Voraneilung des schnelleren Jons einen Überschuss von positiver oder negativer Elektrizität in die verdünntere Lösung trägt. Ist das Kation beweglicher, so wird die verdünntere Lösung, im anderen Falle die konzentriertere positiv geladen. Die verdünntere Lösung zeigt die Elektrizität des beweglicheren Ions an. Die Grösse der hierbei wirksamen elektromotorischen Kräfte lässt sich aus der Arbeit berechnen, die bei dem Transport von Elektrizität durch die Grenzschicht zwischen den beiden Lösungen gewonnen werden kann oder geleistet werden muss.

Man erinnert sich, dass die Arbeit, die von einem Grammmolekül eines Gases bei der Ausdehnung vom Druck p bis zum Druck p_1 geleistet wird (S. 64) in der Formel

$$RT \ln \frac{p}{p_1}$$

ihren Ausdruck findet. R bedeutet in dieser Formel die Gaskonstante und ist gleich 83100000 zu setzen, wenn die Arbeit in Erg, der C.G.S.-Einheit angegeben werden soll; die Drucke können in jedem beliebigen Maass gemessen sein, da es nicht auf ihre absolute Grösse, sondern nur auf ihr gegenseitiges Verhältnis ankommt. Wenn ein Strom durch die Grenzschicht zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten, und zwar in der Richtung von der konzentrierten zur verdünnten Lösung fliesst, so transportiert er Kationen von einem Zustand höheren zu einem solchen niederen osmotischen Druckes, wobei, wie bei der Ausdehnung eines Gases, Arbeit gewonnen werden kann, und umgekehrt Anionen von einem Zustande niederen zu einem solchen höheren osmotischen Druckes, wobei, wie bei der Kompression eines Gases, Arbeit aufzuwenden ist. Beide Arbeiten können nach obiger Formel berechnet werden und ihre Differenz gibt die zu gewinnende elektrische Energie an.

Der Einfachheit halber soll zunächst ein aus zwei einwertigen Ionen bestehender Elektrolyt vorausgesetzt werden. In der konzentrierteren Lösung sei der osmotische Druck oder — was hier gleichbedeutend ist — die Konzentration der beiden Ionenarten p, in der verdünnten Lösung p_1; die Überführungszahl des Kations sei n, die unbekannte elektromotorische Kraft π. Dann gehen, wenn die Elektrizitätsmenge $F = 96540$ Coulombs in der Richtung von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung hin durchgeleitet wird, n Grammäquivalente Kationen durch die Grenzschicht, dehnen sich vom osmotischen Druck p bis zum Druck p_1 aus und leisten dabei die Arbeit

$$n RT \ln \frac{p}{p_1};$$

gleichzeitig erfahren $1-n$ Grammäquivalente Anionen eine Kompression von p_1 auf p, wobei die Arbeit

$$(1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1}$$

verbraucht wird. In Summa wird die Arbeit

$$n\, RT \ln \frac{p}{p_1} - (1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1} = (2n-1)\, RT \ln \frac{p}{p_1}$$

geleistet und diese muss gleich πF sein, also

$$\pi = (2n-1) \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}. \tag{29}$$

In dieser Gleichung ist $F = 96540$, wenn die Elektrizitätsmenge in Coulombs gemessen wird. Die Arbeit $(2n-1)\, RT \ln \frac{p}{p_1}$ muss dann in Voltcoulombs gemessen sein, um π in Volt zu geben. Da $R = 83\,100000$ die Arbeit in Erg liefert und 1 Voltcoulomb $= 10^7$ Erg ist, so gibt $R = 8{,}31$ die osmotische Arbeit in Voltcoulombs. Ferner ist bekanntlich der natürliche Logarithmus das 2,302585fache des gewöhnlichen Logarithmus. Verwendet man alle diese Zahlenwerte, so erhält man

$$\pi = (2n-1) \frac{8{,}31 \cdot 2{,}302585\ T}{96540} \log \frac{p}{p_1}$$

$$= (2n-1)\ 0{,}000198\ T \log \frac{p}{p_1}. \tag{30}$$

Man kann noch statt der Überführungszahl n die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen u und v einführen, die sich ja direkt wie die zugehörigen Überführungszahlen n und $1-n$ verhalten (S. 88). Aus $\frac{n}{1-n} = \frac{u}{v}$ folgt $n = \frac{u}{u+v}$ und daher

$$(31) \qquad \pi = \frac{u-v}{u+v}\, 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}.$$

Endlich können für u und v die Ionenbeweglichkeit l_K und l_A (S. 93) stehen:

$$(32) \qquad \pi = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}$$

Dieser Ausdruck ist positiv, wenn l_K grösser als l_A, negativ, wenn l_A grösser als l_K, und gleich Null, wenn $l_K = l_A$ ist. Der Ableitung gemäss gibt die rechte Seite der Gleichung (32) die in Voltcoulombs ausgedrückte Arbeit, die gewonnen wird, wenn der Strom in der Richtung von der konzentrierten zur verdünnten Lösung fliesst, dividiert durch 96540. Diese Arbeit ist es also, die positiv, negativ oder gleich Null wird; für den Strom bedeutet das, dass in der angegebenen Richtung seine Spannung steigt, fällt oder unverändert bleibt, entsprechend folgender graphischer Darstellung:

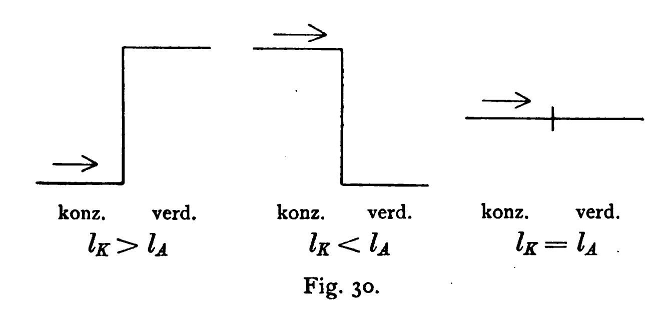


Fig. 30.

Wird die Flüssigkeit in geeigneter Weise durch einen Schliessungsbogen geschlossen, so fliesst natürlich der Strom in der Richtung, in der Arbeit gewonnen wird, also in dem

zweiten Diagramm dem Pfeile entgegen. Die Diagramme lassen ohne weiteres erkennen, welches in jedem Fall der positive, welches der negative Pol der Kette wird.

Ist das Kation oder das Anion oder sind beide mehrwertig, so sind die Gleichungen (29) bis (31) entsprechend zu ändern. Für einwertige Ionen ist Grammäquivalent und Grammmolekül identisch; von 2wertigen aber gehen 2, von 3wertigen 3 Grammäquivalente auf ein Grammmolekül, und die Arbeit, die von einem Grammäquivalent 2- oder 3wertiger Ionen geleistet wird, ist nur $\frac{1}{2} RT \ln \frac{p}{p_1}$ bezw. $\frac{1}{3} RT \ln \frac{p}{p_1}$. Bezeichnet ν_K die Wertigkeit des Kations, ν_A die des Anions, so ist unter den oben angenommenen Bedingungen die osmotische Arbeit der Kationen $\frac{n\,RT}{\nu_K} \ln \frac{p}{p_1}$, die der Anionen $-\frac{(1-n)\,RT}{\nu_A} \ln \frac{p}{p_1}$ und man erhält

$$\text{(30a)} \qquad \pi = \left(\frac{n}{\nu_K} - \frac{1-n}{\nu_A}\right) 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}$$

$$\text{(31a)} \qquad \pi = \frac{\frac{u}{\nu_K} - \frac{v}{\nu_A}}{u+v}\, 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}$$

$$\text{(32a)} \qquad \pi = \frac{\frac{l_K}{\nu_K} - \frac{l_A}{\nu_A}}{l_K + l_A}\, 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}.$$

Die Formeln lehren das wichtige Prinzip, dass die Grösse der zwischen zwei Flüssigkeiten erregten elektromotorischen Kräfte nicht von dem Absolutwert der osmotischen Drucke, sondern nur von ihrem gegenseitigen Verhältnis abhängt. Die Spannung zwischen 0,01- und 0,1-fach normaler Chlorkaliumlösung muss daher dieselbe sein, wie zwischen 0,1- und einfach normaler Lösung, gleiche Dissoziationsgrade vorausgesetzt. Von Nernst ist diese Gesetzmässigkeit das Prinzip der Superposition genannt worden.

Die experimentelle Prüfung der Formeln ist nicht etwa auf dem Wege möglich, dass eine Kette aus zwei Lösungen

und gleichen in diese eintauchenden Metallen, z. B. Cu | 0,1 norm. $CuSO_4$ || 0,01 norm. $CuSO_4$ | Cu, gebildet und deren elektromotorische Kraft gemessen wird, denn an den beiden Elektroden treten neue Spannungsunterschiede auf, die sich zu dem gesuchten addieren oder von ihm subtrahieren, und deren algebraische Summe nicht für sich gemessen werden kann. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, ist es nötig, durch Aneinanderreihung von mindestens vier Flüssigkeiten, von denen die äusseren gleich sind, die Enden der Kette symmetrisch zu machen, so dass die Spannungen an den Enden gleich und entgegengesetzt werden. Es entstehen dann Potentialdifferenzen an fünf Stellen, von denen sich die beiden äusseren wegheben; bei noch längeren Ketten heben sich unter Umständen nach dem Superpositionsprinzip noch andere Unterschiede weg. So heben in der Kette $M \mid a \mid \frac{a}{10} \mid \frac{b}{10} \mid b \mid a \mid M$ (M bedeutet ein Metall, a und b Lösungen zweier Stoffe a und b, $\frac{a}{10}$ und $\frac{b}{10}$ zehnmal verdünnte Lösungen) die Potentialdifferenzen $M \mid a$ und $a \mid M$, $\frac{a}{10} \mid \frac{b}{10}$ und $b \mid a$ einander auf und es bleiben wirksam nur die Differenzen $a \mid \frac{a}{10}$ und $\frac{b}{10} \mid b$, die sich nach einer der Gleichungen 30 bis 32 oder 30a bis 32a berechnen lassen. Einige Ketten, die von Nernst und Pauli gemessen und berechnet worden sind, folgen hier. Die Dezimalbrüche neben den chemischen Symbolen zeigen an, wieviel Grammäquivalente jeder Verbindung im Liter gelöst waren, die Zahlen unter den Trennungsstrichen geben die berechneten elektromotorischen Kräfte in Volt an und die Vorzeichen bestimmen die Richtung dieser Kräfte, indem die nach rechts wirkenden mit +, die nach links wirkenden mit — bezeichnet sind.

	$\pi_{ber.}$	$\pi_{gef.}$
0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl — 0,0282 + 0,0387 + 0,0282 + 0,0011	0,0398	0,0362

	$\pi_{ber.}$	$\pi_{gef.}$
0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl	0,0280	0,0281
— 0,0282 + 0,0551 + 0,0011		
0,1 KCl | 0,01 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl	0,0184	0,0167
— 0,0109 + 0,0282 + 0,0011.		

Konzentrationsketten nach Nernst. Sehr einfach gestaltet sich jetzt die Berechnung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten, wie sie Helmholtz zuerst untersuchte, auf osmotischem Wege. Es seien zwei aneinander grenzende verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyten gegeben und in beide tauche das Metall, welches das Kation bildet. Weiter sei vorausgesetzt, dass die Veränderung, die das Hindurchfliessen einer gewissen Elektrizitätsmenge bewirkt, wieder aufgehoben werde, wenn dieselbe Elektrizitätsmenge in entgegengesetzter Richtung durch die Kette fliesst, und dass die hierbei in Summa geleitete Arbeit gleich Null sei. Wird dann die Elektrizitätsmenge $F = 96540$ Coulombs in der Richtung von der verdünnten zur konzentrierten Lösung eingeleitet, so löst sich am positiven Pol (in der verdünnten Lösung) ein Grammäquivalent Metall in Ionenform auf, am negativen Pol schlägt sich ein Grammäquivalent Metall aus dem Ionenzustande nieder und n [1]) Grammäquivalente Metallionen gelangen durch Wanderung aus der verdünnten in die konzentrierte Lösung. Die konzentrierte Lösung verliert also $1-n$ Grammäquivalente oder $\frac{1-n}{\nu_K}$ Grammmoleküle Kationen an die verdünnte, und da der osmotische Druck dieser Menge dabei von p auf p_1 fällt, so wird aus dem Transport der Kationen die Arbeit gewonnen

$$\frac{1-n}{\nu_K} RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Gleichzeitig gelangen $1-n$ Grammäquivalente oder $\frac{1-n}{\nu_A}$

1) Überführungszahl des Kations.

Grammmoleküle Anionen aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung, wodurch ausserdem die Arbeit

$$\frac{1-n}{\nu_A} RT \ln \frac{p}{p_1}$$

verfügbar wird. Die elektrische Arbeit ist πF, wenn π die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette bedeutet, und diese Arbeit muss der Summe der beiden obigen Arbeiten gleich sein, d. h.

$$\pi F = \frac{1-n}{\nu_K} RT \ln \frac{p}{p_1} + \frac{1-n}{\nu_A} RT \ln \frac{p}{p_1}$$

$$\pi = \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right)(1-n)\frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}$$

$$(33) \qquad = \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right)(1-n)\, 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}.$$

Da $n = \frac{u}{u+v}$, so ist $1-n = 1 - \frac{u}{u+v} = \frac{v}{u+v} = \frac{l_A}{l_A + l_K}$ und Gleichung (33) geht über in

$$(33\text{a}) \quad \pi = \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right)\frac{l_A}{l_K + l_A} \cdot 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}.$$

Für den einfacheren Fall, dass beide Ionen gleichwertig sind und gleiche Überführungszahlen besitzen, also $n = 1-n$ oder $n = \frac{1}{2}$ ist, geht die Gleichung, wenn die gemeinsame Wertigkeit mit ν bezeichnet wird, über in

$$(34) \qquad \pi = \frac{1}{\nu}\, 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}.$$

Die Theorie wurde von Nernst an der Kette Silber | 0,1-normale Silbernitratlösung | 0,01-normale Silbernitratlösung | Silber geprüft. Diese Kombination besitzt bei 18° die elektromotorische Kraft 0,055 Volt. Für die Berechnung aus Gleichung (33) ist zu setzen $\nu_K = \nu_A = 1$, $1-n$, die Überführungszahl des Anions $= 0{,}525$, $T = 273 + 18 = 291$. Das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in den beiden Lösungen ist nicht 10 : 1, da der Dissoziationsgrad in der stärkeren Lösung niedriger ist

als in der schwächeren; nach den Leitfähigkeitsmessungen ist $\frac{p}{p_1} = 8{,}71$. Man erhält nach (33)

$$\pi = \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{1}\right) 0{,}525 \cdot 0{,}000198 \cdot 291 \cdot \log 8{,}71 = 0{,}057 \text{ Volt},$$

also nahezu dieselbe Zahl, die durch den Versuch gefunden wurde.

Umkehrbare Elektroden zweiter Art. Die bisher betrachteten Konzentrationsketten waren von der Form $M \mid MX$ konz. $\mid MX$ verd. $\mid M$, wo MX ein aufgelöstes Salz des Metalles M bedeutet. Der Strom geht hier von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, weil die Konzentration der Kationen und der Anionen sich unter dieser Bedingung in der konzentrierten Lösung vermindert, in der verdünnten vermehrt, was einer Ausdehnungsarbeit gleich kommt. Besondere Erwähnung verdienen Ketten vom Typus Hg | festes HgCl + KCl konz. | KCl verd. + festes HgCl | Hg. Die Elektroden sind also mit einem festen Salz des Metalles, aus dem sie bestehen, überschüttet und stehen in verschieden konzentrierten Lösungen eines anderen Salzes mit demselben Anion. Wenn ein Strom durch das Element geht, so wird am einen Pol Quecksilber abgeschieden und das mit ihm verbunden gewesene Chlor ionisiert sich; am andern Pol wird die gleiche Menge Quecksilber in Chlorür verwandelt, welches die Menge des dort vorhandenen festen Chlorürs vermehrt. Hierbei wird die entsprechende Menge Chlorionen verbraucht. Natürlich treten ausserdem die gewöhnlichen Erscheinungen der Ionenwanderung ein. Eine derartige Anordnung macht danach den Eindruck, als ob die Elektroden je nach der Stromrichtung Chlorionen in die Lösung entsendeten oder aus ihr herausfällten, geradeso wie Elektroden der zuerst beschriebenen Art Metallionen entstehen oder verschwinden lassen. Nernst hat daher Elektroden wie Quecksilber, umgeben von Quecksilberchlorür, als umkehrbare Elektroden zweiter Art oder als in Bezug auf das Anion umkehrbare Elektroden bezeichnet. Die Berechnung der elektromotorischen Kräfte von

Ketten mit umkehrbaren Elektroden zweiter Art gestaltet sich folgendermaassen. Angenommen die Elektrizitätsmenge F (= 96540 Coulombs) gehe in der Richtung von der verdünnten zur konzentrierten Chlorkaliumlösung durch das oben als Beispiel gewählte Element. Dann tritt auf der linken Seite ein Grammäquivalent Quecksilber aus dem Chlorür aus und n Grammäquivalente Kaliumionen wandern von rechts nach links, ferner geht rechts ein Grammäquivalent Quecksilber in Chlorür über und $1-n$ Grammäquivalente Chlorionen wandern von links nach rechts. Endlich bildet sich links und verschwindet rechts ein Grammäquivalent Chlorionen. Zusammengefasst haben wir links einen Zuwachs von n Grammäquivalenten Kalium- und $1-(1-n)=n$ Grammäquivalenten Chlorionen, rechts einen ebenso grossen Verlust. Da der osmotische Druck von rechts nach links steigt, so ist die Kompressionsarbeit $2 \cdot n\,RT\ln\frac{p}{p_1}$ oder allgemein, wenn ν_K die Wertigkeit des Kations und ν_A die Wertigkeit des Anions bedeutet, die Arbeit

$$\frac{n}{\nu_K} RT\ln\frac{p}{p_1} + \frac{n}{\nu_A} RT\ln\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right) n \cdot RT\ln\frac{p}{p_1}$$

zu leisten. Die gleiche Arbeit wird gewonnen, wenn die Elektrizitätsmenge F in der entgegengesetzten Richtung, d. h. von der konzentrierten zur verdünnten Lösung fliesst, und es wird

$$(35) \qquad \pi = \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right) n \cdot 0{,}000198\, T\log\frac{p}{p_1}$$

$$(35\text{a}) \qquad = \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right) \frac{l_K}{l_K + l_A} \cdot 0{,}000198\, T\log\frac{p}{p_1}.$$

Bei Ketten der zweiten Art scheint also der Strom nicht von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, sondern umgekehrt zu gehen. Wie Ostwald aber gezeigt hat, besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Arten. Die Löslichkeit der sogenannten unlöslichen Salze in Lösungen von Salzen mit einem gleichen Anion ist nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz der Ionenkonzentration in diesen Lösungen (un-

gefähr) umgekehrt proportional, d. h. Quecksilberchlorür ist in 0,1-normaler Chlorkaliumlösung, in der das Salz zu 86 Prozent dissoziiert ist, etwa 9mal schwerer löslich als in 0,01 normaler Chlorkaliumlösung, deren Dissoziationsgrad 94 Prozent beträgt. In der betrachteten Kette fliesst also der Strom tatsächlich von der verdünnten zur konzentrierten Quecksilberchlorürlösung:

$$\mathrm{Hg} \left| \begin{matrix} \mathrm{KCl_{konz.}} \\ \mathrm{HgCl_{verd.}} \end{matrix} \right| \begin{matrix} \mathrm{KCl_{verd.}} \\ \mathrm{HgCl_{konz.}} \end{matrix} \left| \mathrm{Hg}. \right.$$
$$\longrightarrow$$

Nernst hat die Formel (35) an zahlreichen Beispielen geprüft, von denen nur einige angeführt sein mögen.

Gelöstes Salz	Festes Salz	c_1	c_2	$\pi_{\text{beob.}}$	$\pi_{\text{ber.}}$
KCl	HgCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0542
HCl	„	0,100	0,010	0,0926	0,0939
„	„	0,105	0,180	0,0710	0,0717

Amalgam-Konzentrationselement von G. Meyer. Die Kombination konzentriertes Zinkamalgam | Zinksulfat | verdünntes Zinkamalgam stellt gleichfalls eine Konzentrationskette dar. Ein Strom in der Richtung von links nach rechts bewirkt, dass rechts Zink niedergeschlagen und von dem verdünnten Amalgam aufgenommen wird, während aus dem konzentrierten Amalgam die gleiche Menge Zink in Form von Ionen in Lösung geht. Durch die Ionenwanderung werden gleichzeitig Zinkionen von links nach rechts und SO_4-Ionen von rechts nach links befördert, doch ist dies — bei horizontaler Anordnung der Stromlinien — mit keinem nennenswerten Aufwand oder Gewinn von Arbeit verbunden, da die Lösung überall gleich konzentriert ist, und deshalb weder Kompression noch Ausdehnung stattfindet. Dagegen ist der osmotische Druck, unter dem das Zink in das verdünnte Amalgam geht, kleiner, als der, mit welchem es aus dem konzentrierten vertrieben wird, und die

dabei verfügbar werdende Ausdehnungsarbeit ist zu berechnen. Angenommen die im Quecksilber gelösten Zinkmoleküle seien einatomig, so gibt ein Grammäquivalent ein halbes Grammmolekül und die beim Durchgange von $F = 96540$ Coulombs zu gewinnende osmotische Arbeit beträgt $\frac{1}{2} RT \ln \frac{c}{c_1}$, wenn c und c_1 die Konzentrationen des stärkeren und des schwächeren Amalgams bedeuten. Die elektrische Arbeit ist πF, woraus folgt

$$\pi = \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c_1} = \frac{1}{2} \cdot 0{,}000198\, T \log \frac{c}{c_1}. \tag{36}$$

Die nach dieser Formel berechneten und die von Meyer gefundenen elektromotorischen Kräfte stimmen gut überein:

$T - 273$	c	c_1	$\pi_{\text{beob.}}$	$\pi_{\text{ber.}}$
11,6°	0,003366	0,00011305	0,0419	0,0416
18,0°	0,003366	0,00011305	0,0433	0,0425
12,4°	0,002280	0,0000608	0,0474	0,0445
60,0°	0,002280	0,0000608	0,0520	0,0519

Andererseits beweist die beobachtete Übereinstimmung die Richtigkeit der Annahme, dass Zink (und wie hinzugefügt werden kann, auch Kadmium und Kupfer) sich in Quecksilber einatomig löst; denn wären die gelösten Moleküle grösser, etwa zweiatomig, so wäre die osmotische Arbeit pro Grammäquivalent nur halb so gross, wie oben berechnet worden ist, und auch die elektromotorische Kraft würde zweimal kleiner sein.*)

Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit. Kontakttheorie. Im vorhergehenden sind einerseits die Flüssigkeits-, andererseits die Konzentrationsketten behandelt worden. Es wurde gezeigt, dass in den Flüssigkeitsketten vom Typus $MX_{\text{konz.}} \,|\, MX_{\text{verd.}}$ der Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung fliesst, wenn der

*) Diese Beweisführung wird von anderer Seite nicht als zwingend angesehen. S. am Schluss des Buches.

Quotient $\frac{n}{\nu_K}$ grösser, und umgekehrt, wenn er kleiner wird als der Quotient $\frac{1-n}{\nu_A}$. Die Grösse der elektromotorischen Kraft ist durch Gleichung (30a) gegeben. In den Konzentrationsketten vom Typus $M \mid MX_{\text{konz.}} \mid MX_{\text{verd.}} \mid M$ fliesst dagegen der Strom immer in der Richtung von der verdünnten zu der konzentrierten Lösung, und zwar mit einer elektromotorischen Kraft, die in Gleichung (33) formuliert ist. Bezeichnet π_1 die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette, π die elektromotorische Kraft der aus denselben Lösungen und Elektroden des zugehörigen Metalls gebildeten Konzentrationskette, so muss

$$\pi_2 = \pi - \pi_1$$

die algebraische Summe aller neben π_1 in der Kette wirksamen elektromotorischen Kräfte sein. Die Frage nach dem Sitz dieser Kräfte ist bis zu den Arbeiten von Nernst die am meisten umstrittene in der Elektrochemie gewesen, indem zwei grundverschiedene Auffassungen einander scharf gegenüberstanden. Nach der von Volta aufgestellten sogenannten Kontakttheorie soll bei der blossen Berührung zweier Metalle eine Potentialdifferenz entstehen und das eine Metall sich positiv-, das andere negativ-elektrisch laden. Ein drittes Metall, das mit dem zweiten in Berührung gebracht wird, zeigt gegen dieses gleichfalls eine Potentialdifferenz, in der Regel von anderer Grösse als die erste, und die merkwürdige Gesetzmässigkeit ist die, dass jetzt das dritte und erste Metall denselben Spannungsunterschied aufweisen, den sie zeigen würden, wenn sie sich unmittelbar, ohne Gegenwart des zweiten Mefalls, berührten. Ähnliches gilt für ein viertes und überhaupt für jedes folgende Metall, das an die Kette angeschlossen wird: immer herrscht zwischen zwei nicht zusammenstossenden Gliedern der Kette dieselbe Potentialdifferenz, die beide allein bei der Berührung annehmen würden. Z. B. ist in der Kombination $a \mid b \mid c \mid d$, wo die Buchstaben verschiedene Metalle bedeuten, die Spannungsdifferenz zwischen a und d

dieselbe wie in der Kombination *a* | *d*. Infolgedessen ist in der Kombination *a* | *b* | *c* | *d* | *a* die Potentialdifferenz von *d* gegen beide Enden der Kette gleich gross oder die Enden haben gleiches Potential und können in Verbindung gebracht werden, ohne dass das elektrische Gleichgewicht gestört wird. Allgemein ergibt sich das Voltasche Spannungsgesetz: In einem aus beliebig vielen Leitern zusammengesetzten Stromkreise ist die algebraische Summe der elektromotorischen Kräfte gleich Null.

Nicht unter dies Gesetz fallen nach Volta die Leiter zweiter Klasse. Zwischen ihnen und den Metallen sollten entweder gar keine Spannungsunterschiede bestehen, oder diese sollten doch im Verhältnis zu den Spannungen zwischen zwei Metallen verschwinden. Die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente hätte danach im wesentlichen ihren Sitz in dem metallischen Teile des Schliessungskreises, der bei der galvanometrischen Messung, oder wenn das Element arbeitet, hergestellt wird. Ist beispielsweise das Daniellelement Cu | $CuSO_4$ | $ZnSO_4$ | Cu durch einen Kupferdraht geschlossen, so entspringt — immer nach der Kontakttheorie — die elektromotorische Kraft so gut wie ausschliesslich an dem Punkte, an welchem der Kupferdraht die Zinkelektrode berührt. Enthält der Schliessungskreis noch andere Metalle, wie Messingklemmen, Quecksilbernäpfe u. dgl., so ist trotzdem die algebraische Summe der einzelnen elektromotorischen Kräfte, wie oben gezeigt worden ist, gleich der Spannungsdifferenz, welche die beiden Endglieder des metallischen Schliessungsbogens, beim Daniellelement Kupfer und Zink, bei unmittelbarer Berührung besitzen würden. Im offenen Element sollten nach der Kontakttheorie die Elektroden keinen nennenswerten Spannungsunterschied besitzen; wenn dennoch die elektrometrische Messung (s. S. 115) in der Regel dieselbe elektromotorische Kraft ergibt wie die Messung etwa nach der Kompensationsmethode, so hat das folgenden Grund: Die Pole eines Elektrometers werden im allgemeinen aus demselben Metall sein;

im Thomsonschen Quadrantelektrometer sind sie von Messing. Bringt man Kupfer und Zink zur Berührung und verbindet beide Metalle durch Kupferdrähte mit den Quadrantenpaaren, so hat man die Kombination $\text{Messing} \underset{1}{|} \text{Kupfer} \underset{2}{|} \text{Kupfer} \underset{3}{||} \text{Zink} \underset{4}{|} \text{Kupfer} \underset{5}{|} \text{Messing}$. Nach dem Spannungsgesetz besteht in dieser Anordnung kein Spannungsunterschied zwischen Messing und Messing und das Elektrometer muss in Ruhe bleiben, denn es heben sich die Spannuungen 1 gegen 5 und 3 gegen 4 auf und 2 ist gleich Null. Unterbricht man jetzt die Leitung bei 3 durch einen Leiter zweiter Klasse, gegen den weder Kupfer noch Zink einen nennenswerten Spannungsunterschied annehmen, so wird allein die Spannung 4 nicht mehr kompensiert und die Enden der Kette müssen diese Spannung 4 anzeigen.

Die stärkste Stütze der Kontakttheorie bildete von jeher der sogenannte Kondensatorversuch Voltas. Legt man eine lackierte Zinkplatte auf eine ebensolche Kupferplatte, setzt beide durch einen beliebigen metallischen Leiter in Verbindung und trennt dann die Platten voneinander, so erweist sich das Zink positiv, das Kupfer negativ-elektrisch geladen, und zwar ist der Spannungsunterschied ungefähr der elektromotorischen Kraft des Daniellelementes gleich. Da nun beim Kondensatorversuch eine elektrische Erregung durch Leiter zweiter Klasse ausgeschlossen zu sein schien, so galt als bewiesen, dass der unmittelbare oder durch Leiter erster Klasse vermittelte Kontakt zwischen Kupfer und Zink die Quelle der elektromotorischen Kraft des Daniellelementes bilde. Nach dieser Theorie kommt der Strom im Element folgendermaassen zu stande (Fig. 31; der Einfachheit halber ist direkte Verbindung der Elektroden angenommen worden): An der Kontaktstelle K entsteht ein Potentialsprung, indem sich das eine Metall, das negative genannt, negativ, das andere, das positive, positiv lädt. Die Ladung setzt sich auf die in den Elektrolyten eintauchenden Teile der Elektroden fort, so dass sich in der Flüssigkeit

positiv und negativ geladenes Metall gegenüberstehen. Dann muss sich nach den Gesetzen der Elektrodynamik die positive Elektrizität durch die Flüssigkeit in der Richtung vom positiven zum negativen Metall, im Daniellelement vom Zink zum Kupfer bewegen. Der chemische Prozess, der im arbeitenden Element stattfindet, wurde entweder kaum beachtet oder als eine sekundäre Wirkung des Stromes aufgefasst.

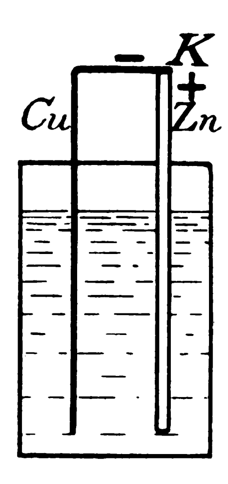


Fig. 31.

Gegen die Kontakttheorie wurden schon früh, besonders von de la Rive und Faraday, erhebliche Einwände erhoben und ihr eine andere, die chemische Theorie der galvanischen Elemente, entgegengestellt. Bei dem heutigen Stande der Wissenschaft dürfte die Kontakttheorie als endgültig überwunden angesehen werden können.

Einen der zwingendsten Gründe gegen die Kontaktheorie bildet die Tatsache, dass es Elemente mit nur einem Metall gibt, die sehr wohl messbare elektromotorische Kräfte liefern; hierhin gehören die Konzentrationselemente des Typus $M \,|\, MX_{\text{konz.}} \,|\, MX_{\text{verd.}} \,|\, M$. Ferner fand man später Mittel, die Spannungsdifferenzen zwischen zwei Metallen direkt zu messen und es zeigte sich, dass diese Grössen ausserordentlich klein im Verhältnis zu den elektromotorischen Kräften der galvanischen Ketten sind, oft sogar nicht einmal dieselbe Richtung wie diese haben. Alles dies führte mit Notwendigkeit dazu, den Sitz der elektromotorischen Kraft an die Berührungsstelle zwischen Metall und Leiter zweiter Klasse zu verlegen. Die nahen Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft und der Energie des chemischen Prozesses im Element und der Umstand, dass chemische Änderungen nur an den Elektroden eintreten, machen es durchaus unwahrscheinlich, dass die che-

mische Energie, und zwar die freie chemische Energie (S. 131), als die wesentliche Quelle der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes anzusehen sei. Die bisher entwickelten Formeln geben immer die gesamte Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden; nach Abzug etwaiger zwischen zwei Flüssigkeiten des Elements auftretender elektromotorischer Kräfte hat man die algebraische Summe der Potentialdifferenzen zwischen beiden Elektroden und den sie berührenden Leitern zweiter Klasse. Um den Mechanismus der Entstehung dieser Differenzen aufzuklären, hat Nernst eine neue Theorie aufgestellt, die zwar nicht gestattet, die absoluten Potentialunterschiede zwischen einem Metall und einer Lösung zu berechnen, sie aber doch zu der Konzentration der Lösung und zu der absoluten Temperatur in zahlenmässige Beziehung setzt.

Der Lösungdruck. Eine Flüssigkeit (oder ein fester Körper), die mit dem leeren Raum oder mit beliebigen Gasen in Berührung ist, entsendet bekanntlich ihren Dampf so lange in den Raum, bis der Druck — bei Gegenwart anderer Gase der Partialdruck — des Dampfes einen bestimmten Wert angenommen hat, der für die Flüssigkeit und die gerade herrschende Temperatur eine charakteristische Grösse ist. Irgend eine Kraft, die im Sinne einer Vergrösserung dieses Druckes, etwa durch Zusammendrücken des Gasraumes, wirkt, hat die Kondensation von genau soviel Dampf zur Folge, wie in dem verschwundenen Gasraum enthalten war; umgekehrt zieht eine Verminderung des Drucks die Entwicklung einer solchen Menge Dampf nach sich, dass der ursprüngliche Druck wiederhergestellt wird. Ähnlich kann man das Verhalten eines Körpers gegen eine Flüssigkeit auffassen, in der er löslich ist: Die Lösung geht so lange vor sich, bis eine bestimmte Konzentration, also ein bestimmter osmotischer Druck erreicht ist. Verkleinerung des Volums der Lösung, entsprechend den Bedingungen zur Vergrösserung des osmotischen Drucks, hat eine Ausscheidung des festen Körpers, Vergrösserung des Vo-

lums (Verdünnung) eine weitere Auflösung von fester Substanz zur Folge. Wie bei der Verdampfung Gleichgewicht zwischen verdampfendem Körper und Dampfraum nur herrscht, wenn der Partialdruck des aus dem Körper entstandenen Dampfes einer physikalischen Konstanten des Körpers, seinem Dampfdruck bei der gegebenen Temperatur, gleich geworden ist, so herrscht Gleichgewicht zwischen einem Körper und seiner Lösung, wenn der osmotische Druck des gelösten Körpers einer andern physikalischen Konstanten gleich geworden ist, die der Analogie mit dem Dampfdruck halber als Lösungsdruck zu bezeichnen ist. Nernst macht nun die Hypothese, dass auch den Metallen die Fähigkeit innewohne, in Lösung zu gehen, und zwar in Form positiv geladener Teilchen, die mit den Metallionen der gelösten Salze identisch sind. Gleichgewicht zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze ist vorhanden, wenn der osmotische Druck p der Metallionen in der Lösung gleich dem Lösungsdruck P des Metalles ist. Ist $P > p$, so geht Metall in Lösung, ist $P < p$, so schlägt sich Metall aus der Lösung nieder. In Bezug auf die Erreichung des Gleichgewichtszustandes besteht jedoch ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Lösungsvorgange. Wird ein Metall in ganz reines Wasser getaucht, in welchem also der osmotische Druck der Metallionen gleich Null ist, so gehen Ionen mit positiver Ladung in Lösung und das Metall lädt sich negativ. Hierdurch entsteht eine elektrostatische Anziehung zwischen dem Metall und den gelösten Ionen, die um so stärker wird, je mehr Ionen in Lösung gehen, und die schliesslich ausreicht, das weitere Übertreten von Metallionen in die Lösung zu verhindern. Bei der Darlegung der Theorie von Arrhenius (S. 56) ist schon darauf hingewiesen worden, welche beträchtlichen Spannungen bereits durch gänzlich unwägbare Mengen von Ionen hervorgerufen werden müssen; es ist daher nicht weiter auffällig, dass durch den entstehenden Potentialunterschied der Lösungsdruck kompensiert wird, ehe nachweisbare Mengen Metall in Lösung ge-

gangen sind. Wird das Metall nicht in reines Wasser, sondern in die Lösung eines seiner Salze getaucht, und ist der Lösungsdruck grösser als der osmotische Druck der Metallionen, so wirkt dieser bereits dem Lösungsdruck entgegen und es genügt eine kleinere Potentialdifferenz, um zusammen mit dem osmotischen Druck dem Lösungsdruck das Gleichgewicht zu halten. Übertrifft dagegen der osmotische Druck der Metallionen den Lösungsdruck, so wird eine natürlich wiederum nicht wägbare Menge positiv geladener Ionen auf dem Metall niedergeschlagen und führt diesem positive Elektrizität zu, während eine gleich grosse Menge negativer Ionen überschüssig in der Lösung zurückbleibt und dadurch dieser eine negative Ladung erteilt. Die entstehende Potentialdifferenz wird schliesslich gross genug, die weitere Ausfällung von Metall zu verhindern, indem Lösungsdruck und Potentialdifferenz zusammen dem osmotischen Druck der Metallionen das Gleichgewicht halten. Zu den Metallen, die sich in den konzentriertesten Lösungen ihrer Salze negativ laden, gehört das Zink; es besitzt also einen sehr hohen Lösungsdruck. Dagegen lädt sich Kupfer auch in stark verdünnten Kupferlösungen positiv gegen die Lösung, da sein Lösungsdruck ausserordentlich klein ist. Auf Grund dieser Verhältnisse und der entwickelten theoretischen Anschauungen erklärt sich das Zustandekommen des Stromes im Daniellelement wie folgt: Das Kupfer ist positiv gegen die Kupfersulfatlösung (die geringe Differenz zwischen den beiden Lösungen kann man vernachlässigen), die Zinksulfatlösung ist positiv gegen das Zink, um so mehr ist das Kupfer positiv gegen das Zink und beim Schliessen des Kreises muss der positive Strom ausserhalb des Elements vom Kupfer zum Zink, im Innern vom Zink zum Kupfer fliessen (Fig. 32). Würde man das Kupfer und das Kupfersulfat durch ein Metall und das Salz eines Metalles ersetzen, dessen Lösungsdruck noch grösser wäre als der des Zinks, wie es z. B. beim Magnesium der Fall ist, so würden beide Elektroden ein negatives Potential gegenüber der Lösung annehmen, das Magnesium jedoch

ein tieferes als das Zink, und der Strom würde ausserhalb des Elements vom Zink zum Magnesium gehen.

Die Erklärung des Kondensatorversuchs. Beim Kondensatorversuch laden sich Zink, Aluminium, Magnesium, Kadmium, kurz alle leicht oxydierbaren und chemisch reaktionsfähigen Metalle positiv gegen Kupfer, Silber, Platin, also gegen die beständigeren und insbesondere die Edelmetalle; darauf gründet sich die Nomenklatur der älteren Chemie, die Kalium und Natrium, Calcium, Baryum und Strontium, Magnesium und Zink etc. als positive, die Edelmetalle als negative Metalle bezeichnete. Für die moderne Auffassung der Vorgänge im Element ist diese Ausdrucksweise einigermaassen irreführend, da ja angenommen wird, dass gerade die sogenannten positiven Metalle sich in ihren Lösungen negativ und die negativen sich positiv laden, während theoretisch gegen reines Wasser sämtliche Metalle negativ werden sollten. Indessen löst sich dieser scheinbare Widerspruch bei näherer Betrachtung vollkommen auf.

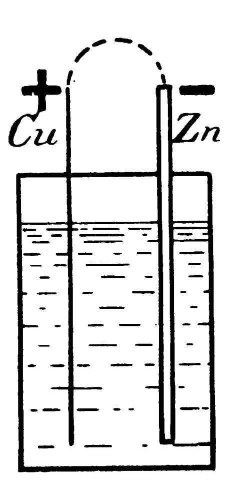


Fig. 32.

Es ist bekannt, dass im allgemeinen jeder Körper auf seiner Oberfläche eine Atmosphäre von Wasserdampf, Luft und anderen Gasen verdichtet, die nur schwer entfernt werden kann. Zwischen dieser Gasschicht und einer von ihr überzogenen Matallfläche findet sehr wahrscheinlich ein chemischer Vorgang, z. B. eine Oxydation statt, die um so weiter geht, je oxydabler das Metall ist. Das Metall lädt sich dabei, ganz wie wenn es in reines Wasser taucht, negativ und die Gasschicht positiv. Nach aussen ist diese elektrische Verteilung nicht wahrnehmbar, da gleichviel positive und negative Elek-

trizität in unmessbarer Entfernung voneinander vorhanden sind und sich deshalb in ihrer Wirkung aufheben.

Eine Kupferplatte wird sich schwächer negativ laden als eine Platte von Zink. Setzt man beide aufeinander, so berühren sie sich in verhältnismässig wenigen Punkten, und durch diese geht negative Elektrizität der Zinkplatte auf das Kupfer über. Nach der Trennung zeigt daher dieses negative Elektrizität, und die positive Ladung, die man geneigt war dem Zink zuzuschreiben, ist nichts anderes als die Ladung der Gasschicht, die mit dem Zink verbunden geblieben ist.

Waren die Platten lackiert und wurden durch einen besonderen Bügel in leitende Verbindung gebracht, so trifft dieselbe Erklärung zu, denn es ist äusserst unwahrscheinlich, dass jene Gasschicht durch Überziehen der Metalle mit Lack vollkommen entfernt werden könnte.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, dadurch, dass man den Kondensatorversuch in einem evakuierten oder mit indifferenten Gasen (Wasserstoff) gefüllten Raum vornahm, die Potentialdifferenz zwischen den sich berührenden Metallen wesentlich herabzudrücken, was aber durch die Schwierigkeit, mit der sich grössere Räume mit absolut reinen Gasen füllen lassen, sowie durch die Hartnäckigkeit, mit der adsorbierte Gasschichten an festen Körpern haften, hinreichend erklärt ist.

Nicht zu verwundern ist, dass bei der elektrometrischen Bestimmung der Potentialdifferenz Zn | Cu Zahlen erhalten worden sind, die in recht weiten Grenzen, meistens zwischen 0,7 und 0,9 Volt schwanken. Auch ist bemerkenswert, dass bei Anwendung anderer Gase als Luft, die chemisch auf das Metall der Platten einzuwirken vermögen, die Potentialdifferenz stark geändert und sogar umgekehrt werden kann. So wird Zink oder Eisen in Berührung mit Kupfer in Schwefelwasserstoff negativ, Eisen um etwa 0,35 Volt, während es in Luft gegen Kupfer um 0,1 bis 0,2 Volt positiv ist.

Berechnung des Potentialunterschiedes zwischen einem Metall und der Lösung seines Salzes. Durch die

Elektrizitätsmenge $F = 96540$ Coulombs wird ein Grammäquivalent Metall aus der Elektrode in die Lösung befördert, wenn der Strom die Richtung von der Elektrode zur Lösung hat. Ist ν die Wertigkeit der entstehenden Ionen, so stellt ein Grammäquivalent $\frac{1}{\nu}$ Grammmoleküle dar und die osmotische Arbeit, die bei dem Vorgang gewonnen werden kann, beträgt

$$(37) \qquad \frac{1}{\nu} R T \ln \frac{P}{p}.$$

Diese Arbeit muss der elektrischen $F\pi$ gleich sein, so dass

$$(38) \qquad \pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{P}{p}$$

der Spannungsunterschied zwischen Metall und Lösung wird. Gleichung (37) besagt, dass bei der angenommenen Stromrichtung elektrische Energie nur gewonnen wird, wenn $P > p$. Ist $P = p$, so wird $\ln \frac{P}{p} = \ln 1 = 0$ und damit der ganze Ausdruck gleich Null. Ist endlich $P < p$, so wird die zu gewinnende Arbeit negativ, dagegen wird die elektrische Energie $\frac{RT}{\nu} \ln \frac{p}{P}$ gewonnen, wenn der Strom von der Lösung zur Elektrode fliesst.

Setzt man in Gleichung (38) für R und F wieder die bekannten Werte (S. 138) ein und verwandelt durch Multiplikation mit 2,302585 den natürlichen Logarithmus in den Briggschen, so erhält man den einfacheren Ausdruck

$$(39) \qquad \pi = \frac{0{,}000198\, T}{\nu} \log \frac{P}{p}.$$

Berechnung von Konzentrationsketten mit Hilfe des Lösungsdrucks. Die elektromotorische Kraft π einer Konzentrationskette vom Typus $M \mid MX$ konz. $\mid MX$ verd. $\mid M$ kann jetzt aufgefasst werden als die algebraische Summe von drei elektromotorischen Kräften, nämlich $M \mid MX$ konz. (π_1), MX konz. $\mid MX$ verd. (π_2) und MX verd. $\mid M$ (π_3), die nach Gleichung (39) bezw. (30a) berechnet werden können. Fliesst

der Strom von der verdünnten zur konzentrierten Lösung und sind die osmotischen Drucke der Kationen p und p_1, wo $p_1 < p$, so wird

$$\pi_1 = -\frac{0{,}000198}{\nu_K} T \log \frac{P}{p},$$

$$\pi_2 = -\left(\frac{n}{\nu_K} - \frac{1-n}{\nu_A}\right) 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1},$$

$$\pi_3 = +\frac{0{,}000198}{\nu_K} T \log \frac{P}{p_1},$$

also

$$\pi = \frac{0{,}000198\, T}{\nu_K}\left(\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p}\right) - \left(\frac{n}{\nu_K} - \frac{1-n}{\nu_A}\right) 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1},$$

oder, da

$$\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p} = \log P - \log p_1 - (\log P - \log p) = \log \frac{p}{p_1}$$

$$\pi = \left[\frac{1}{\nu_K} - \left(\frac{n}{\nu_K} - \frac{1-n}{\nu_A}\right)\right] 0{,}000198\ T \log \frac{p}{p_1}$$

$$= \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A}\right)(1-n)\, 0{,}000198\ T \log \frac{p}{p_1}.$$

Dieser Ausdruck ist völlig identisch mit dem schon früher für Konzentrationsketten abgeleiteten der Gleichung (33).

Ist die Potentialdifferenz an der Grenze der beiden Lösungen zu vernachlässigen oder ist, wie in den Amalgamketten, nur eine Lösung vorhanden, so fällt π_2 weg und man hat nur die algebraische Summe der elektromotorischen Kräfte an den beiden Elektroden zu bilden. Für die gewöhnliche Konzentrationskette erhält man

$$\pi = \pi_1 + \pi_3 = -\frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p} + \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p_1}$$

$$= \frac{0{,}000198}{\nu} T \left(\log \frac{P}{p_1} - \frac{P}{p}\right) = \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{p}{p_1},$$

übereinstimmend mit Gleichung (34). In der Amalgamkonzentrationskette (S. 146) ist $p = p_1$, dagegen können die Lösungsdrucke P und P_1 den Konzentrationen c und c_1 der beiden Amalgame proportional gesetzt werden. Dann wird, wenn $P > P_1$ und der Strom vom konzentrierteren Amalgam durch die Lösung nach dem verdünnteren geht:

$$\pi = \pi_1 + \pi_3 = + \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p} - \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P_1}{p}$$

$$(36\text{a}) \qquad = \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{P_1} = \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{c}{c_1},$$

wie es Gleichung (36) bereits ergeben hatte.

Die Daniellschen Ketten. Die Ketten, denen das Daniellelement $Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$ seinen Namen gegeben hat, sind nach dem Schema $M \mid MX \mid M_1 Y \mid M_1$ zusammen gesetzt, wo $X = Y$ sein kann. Ihre elektromotorische Kraft stellt sich wieder als die algebraische Summe dreier Spannungsunterschiede, nämlich $M \mid MX$, $MX \mid MY$ und $M_1 Y \mid M_1$, dar. Für den ersten und dritten gilt Gleichung (39). Sehr verwickelt kann sich dagegen die Berechnung der Potentialdifferenz $MX \mid M_1 Y$, also zwischen zwei beliebigen Lösungen gestalten. Da indessen solche Potentialunterschiede im allgemeinen ausserordentlich klein sind, so können sie meistens ohne grossen Fehler vernachlässigt werden. Wenn alle Ionen einwertig sind, so wird nach einer Formel von Planck die Potentialdifferenz gleich Null, für den Fall dass

$$U_1 - V_1 = U_2 - V_2;$$

in diesem Ausdruck bedeutet U_1 die Summe $up + u_1 p_1 + u_2 p_2 + \ldots$, wo u, u_1, $u_2 \ldots$ die Überführungszahlen der Kationen und p, p_1, $p_2 \ldots$ die zugehörigen osmotischen Drucke in der einen der beiden Lösungen bezeichnen. Ebenso ist $V_1 = vq + v_1 q_1 + v_2 q_2 + \ldots$, wo v, v_1, $v_2 \ldots$ die Überführungszahlen der Anionen und q, q_1, $q_2 \ldots$ die osmotischen Drucke derselben in der gleichen Lösung bedeuten, und U_2 bezw. V_2 sind die entsprechenden Summen für die zweite Lösung. Vereinfacht man die Voraussetzungen noch

weiter dahin, dass in jeder von beiden Lösungen nur ein Elektrolyt gelöst und die Ionenkonzentrationen in beiden Lösungen gleich sein sollen, so wird $U_1 = u_1 p$, $U_2 = u_2 p$, $V_1 = v_1 p$, $V_2 = v_2 p$, und die Bedingung für das Ausbleiben einer Potentialdifferenz ist, dass

$$u_1 - v_1 = u_2 - v_2,$$

d. h. die Differenz der Überführungszahlen von Kation und Anion in der einen Lösung muss gleich sein derselben Differenz in der andern Lösung. Diese Regel ist jedesmal zu berücksichtigen, wenn eine Daniellsche Kette so zusammengesetzt werden soll, dass für die elektromotorische Kraft lediglich die Potentialsprünge an den Elektroden in Betracht kommen. Man wird also im allgemeinen die zusammenstossenden Lösungen gleich konzentriert machen und gleichzeitig Elektrolyte wählen, deren Überführungszahlen in der Nähe von 0,5 liegen. Insbesondere ist zu vermeiden, Lösungen von Säuren und Salzen, etwa von Chlorwasserstoff und Chlorkalium, aneinandergrenzen zu lassen, da die Überführungszahl des Wasserstoffs die der übrigen Ionen bei weitem übertrifft. Folgende elektromotorischen Kräfte zwischen Lösungen mit gleicher Ionenkonzentration sind von Nernst beobachtet und berechnet worden.

Lösung	$\pi_{\text{beob.}}$	$\pi_{\text{ber.}}$
HCl, KCl	0,0285	0,0282
HCl, NaCl	0,0350	0,0334
KCl, NaCl	0,0040	0,0052
NaCl, LiCl	0,0027	0,0024

Wenn die elektromotorischen Kräfte an der Grenze der in der Kette zusammenstossenden Flüssigkeiten vernachlässigt werden können, so bleibt als wesentlich nur die algebraische Summe der beiden elektromotorischen Kräfte an den Elektroden übrig, für die Gleichung (39) gilt. Bei der Summierung ist zu berücksichtigen, dass der Strom, wenn er von der einen Elektrode zur Lösung fliesst, an der andern Elektrode die Richtung

von der Lösung zur Elektrode hat. Da Gleichung (39) aber die Spannung angibt, die gewonnen wird, wenn der Strom aus einer Elektrode in die Lösung tritt, so geht bei der angenommenen Stromrichtung die nach der Formel $\pi = \frac{0{,}000198}{\nu} \log \frac{P}{p}$ berechnete Spannung an der zweiten Elektrode verloren, ist also von der an der ersten gewonnenen abzuziehen. Der Ausdruck für die elektromotorische Kraft der Daniellschen Kette lautet daher, wenn P_1 den Lösungsdruck der einen Elektrode, p_1 den osmotischen Druck der Kationen in der angrenzenden Lösung, ν_1 die Wertigkeit der Kationen und P_2, p_2 und ν_2 die entsprechenden Werte für die zweite Elektrode und die zweite Lösung bezeichnen,

$$(40) \qquad \pi = 0{,}000198\, T \left(\frac{\log \frac{P_1}{p_1}}{\nu_1} - \frac{\log \frac{P_2}{p_2}}{\nu_2} \right).$$

Um die Betrachtung zu vereinfachen, soll $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ gesetzt werden, so dass Gleichung (40) die Form annimmt

$$(40\,\text{a}) \qquad \pi = \frac{0{,}000198\, T}{\nu} \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2} \right)$$

$$(40\,\text{b}) \qquad = \frac{0{,}000198\, T}{\nu} \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right).$$

Man erkennt zunächst, dass, wenn $p_1 = p_2$ und dadurch $\log \frac{p_1}{p_2} = 0$ wird, die elektromotorische Kraft nur von dem Verhältnis der beiden Lösungsdrucke abhängt. Wie beträchtlich aber der Unterschied von p_1 und p_2 sein muss, damit das Glied $\log \frac{p_1}{p_2}$ bei einigermaassen grossen Werten von π einen nennenswerten Einfluss ausübe, lässt sich an der Hand von Formel (40b) leicht zeigen. Setzt man $\frac{0{,}000198\, T}{\nu} \log \frac{p_1}{p_2} = 1$ Volt, T gleich Zimmertemperatur $(273 + 18^0)$ und $\nu = 2$, wie es beim gewöhnlichen Daniellelement der Fall ist, so wird

$$\frac{0{,}000198 \cdot 291}{2} \log \frac{p_1}{p_2} = 1$$

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{2}{0{,}000198 \cdot 291} = 34{,}712$$

$$\frac{p_1}{p_2} = 5{,}15 \cdot 10^{34}.$$

Um also die elektromotorische Kraft eines Daniellelementes, in welchem Kupfer- und Zinkionen gleichen osmotischen Druck besitzen, um 1 Volt zu ändern, müsste man die Ionenkonzentration in der einen Lösung ungefähr 5.10^{34} mal verkleinern oder vergrössern. Nun liegt die obere Grenze für die Konzentration von Kupfer- sowohl wie von Zinkionen unterhalb 10 Grammäquivalente im Liter, die Konzentration der verdünnten Lösung müsste also weniger als $2 \cdot 10^{-34}$ Grammäquivalente im Liter betragen, um der obigen Forderung zu genügen. Derartige Verdünnungen sind aber auf gewöhnlichem Wege kaum zu erzielen, denn kein Metall ist gegen Wasser oder wässerige Lösungen chemisch so indifferent, dass nicht gewisse Mengen in Lösung gehen könnten, die vielleicht weit von der Grenze der Wägbarkeit entfernt sind, gegen die aber Mengen von der Grössenordnung 10^{-34} Grammäquivalente noch verschwindend klein sein können. Elektromotorische Kräfte von einem Volt und mehr werden daher in der Regel auf gewaltige Unterschiede zwischen den Lösungsdrucken der beiden Metalle zurückzuführen sein, und auch die Richtung von so beträchtlichen Kräften wird fast immer allein durch das Grössenverhältnis der Lösungsdrucke in dem Sinne bestimmt sein, dass der Strom, den das Element liefert, von der Elektrode mit grösserem Lösungsdruck durch die Lösungen zu der Elektrode mit kleinerem Lösungsdruck fliesst. Arithmetisch äussert sich dies dadurch, dass in Gleichung (40b), wenn P_1 grösser als P_2 (und $\log \frac{p_1}{p_2}$ zu vernachlässigen) ist, $\log \frac{P_1}{P_2}$ und damit π einen positiven, im andern Fall dagegen einen negativen Wert annimmt. Wie immer bedeutet ein positiver Wert von π, dass bei der angenommenen Stromrichtung elektrische

Energie aus dem Element gewonnen wird, während ein negativer Wert von π anzeigt, dass ein Strom in der vorausgesetzten Richtung einen Aufwand von Energie erfordert, und dass durch diese Arbeitsleistung der Spannungsabfall π verursacht wird. Da man es aber mit einem umkehrbaren Element zu tun hat, so wird die gleiche Spannungsdifferenz, also auch die gleiche Menge Energie gewonnen, wenn der Strom die umgekehrte Richtung hat, also von der Elektrode mit dem Lösungsdruck P_2 durch die Lösungen zur Elektrode mit dem Lösungsdruck P_1 fliesst. Wäre von vornherein diese Voraussetzung gemacht worden, so wäre an Stelle von (40) die Gleichung

$$\pi = 0{,}000198\, T \left(\frac{\log \frac{P_2}{p_2}}{\nu_2} - \frac{\log \frac{P_1}{p_1}}{\nu_1} \right)$$

und an Stelle von (40b) die Gleichung

$$\pi = \frac{0{,}000198}{\nu}\, T \left(\log \frac{P_2}{P_1} \log \frac{p_2}{p_1} \right)$$

getreten und man hätte umgekehrt für $\log \frac{p_2}{p_1} = 0$ und $P_2 > P_1$ einen positiven Wert von π erhalten.

Erzeugung sehr kleiner Ionenkonzentrationen. Das Daniellelement Cu | $CuSO_4 + 100\, H_2O$ | $ZnSO_4 + 100\, H_2O$ | Zn hat nach Jahn bei 0° eine elektromotorische Kraft gleich 1,0962 Volt und der Strom geht vom Zink durch die Lösungen zum Kupfer. Der Ersatz der Zinksulfatlösung durch verdünnte Schwefelsäure hat keinen erheblichen Einfluss, denn nach Kittler beträgt die elektromotorische Kraft, wenn die Kupfersulfatlösung konzentriert ist und die Schwefelsäure das spezifische Gewicht 1,075 hat, 1,18 Volt. Offenbar löst sich sofort eine gewisse Menge Zink in der Schwefelsäure, so dass sich eine endliche Zinkionenkonzentration herstellt. Dagegen hat man ein Mittel, eine ausserordentlich kleine Ionenkonzentration des Kupfers herzustellen, indem man die Kupferlösung durch eine solche von Cyankalium ersetzt. Das Kupfer, das sich

dann etwa löst, tritt bis auf einen nicht messbaren Rest mit Cyanionen zu dem komplexen Anion $(C_2N_2Cu)'$ zusammen, das dem Lösungsdruck des Kupfers nicht entgegenwirkt. Der Quotient $\frac{P_{Cu}}{p_{Cu}}$ wird dadurch grösser als der Quotient $\frac{P_{Zn}}{p_{Zn}}$, obgleich P_{Cu} etwa 10^{36} mal kleiner als P_{Zn} ist, und der Strom geht umgekehrt vom Kupfer durch die Lösungen zum Zink.

Eine zweite Möglichkeit, die Konzentration der einen Lösung an Ionen des Elektrodenmetalls auf ein verschwindendes Maass herabzudrücken, bietet sich manchmal durch die Verwendung von fast unlöslichen Salzen oder von Lösungen mit einem Anion, das mit dem Metall der Elektrode ein „unlösliches“ Salz bildet, bei Gegenwart dieser unlöslichen Salze. So wurden für Ketten von Typus $Ag \mid AgX \mid ZnSO_4 \mid Zn$ folgende elektromotorischen Kräfte je nach der Natur des Silbersalzes gefunden:

	π		π
Ag_2SO_4	1,54	$AgCl$	1,10
$AgNO_3$	1,53	$AgBr$	0,91
$AgC_2H_3O_2$	1,49	AgJ	0,71

Normalelemente. Das Daniellelement ist von den älteren Elektrochemikern wegen seiner nahezu konstanten Spannung als bequemes Mittel zur Definition elektromotorischer Kräfte benutzt worden, so dass vor Einführung der modernen elektrischen Maasse allgemein nach Daniell (D) statt nach Volt gerechnet wurde. Höheren Ansprüchen der Messtechnik konnte dieses Element jedoch nicht genügen, da Schwankungen der elektromotorischen Kraft um mehrere Hundertstel Volt nicht zu vermeiden sind. Der Grund hierfür liegt teils in der Veränderlichkeit der Lösungen, teils an einem eigentümlichen Einfluss, den die Oberflächenbeschaffenheit fester Elektroden ausübt. Man hat später Elemente konstruieren gelernt, deren elektromotorische Kräfte keinen grösseren Schwankungen als von einigen Zehn-

tausendsteln Volt unterliegen; wegen ihrer Verwendbarkeit zu Eichzwecken bezeichnet man sie als Normalelemente.

Wohl das gebräuchlichste ist das von Latimer Clark angegebene Element aus Quecksilber, Merkurosulfat, gesättigter Zinksulfatlösung und Zinkamalgam. Zwei durch ein Rohr verbundene Reagenzgläschen (Fig. 33) enthalten am Boden das eine Quecksilber, das andere eine Legierung von 90 Teilen Quecksilber und 10 Teilen Zink. Auf das Quecksilber kommt eine Paste von Merkurosulfat, Quecksilber und Zinksulfatkristallen, der übrige Raum wird mit gesättigter Zinksulfatlösung und Zinksulfatkristallen gefüllt und durch Aufgiessen von Paraffin luftdicht verschlossen. In den Boden der Gläser eingeschmolzene Platindrähte, die selbstverständlich von Quecksilber oder Amalgam völlig bedeckt sein müssen, vermitteln den Kontakt mit den Elektroden. Für die elektromotorische Kraft des Elements bei t° gilt innerhalb des Intervalles 0 bis 30° die Formel

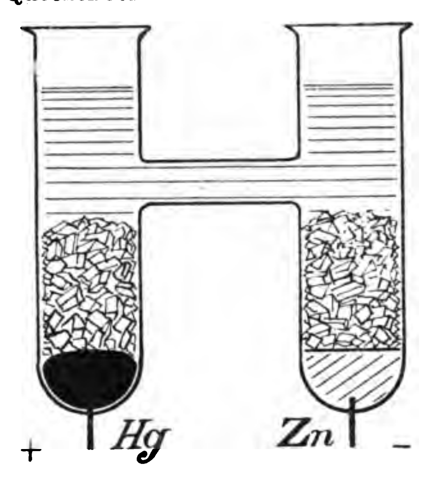


Fig. 33.

$$1{,}4292 - 0{,}00123\,(t - 18) - 0{,}000007\,(t - 18)^2 \text{ Volt.}$$

Die vorzügliche Konstanz des Elements beruht auf der vollkommenen Homogenität der Oberflächen der halb- oder ganzflüssigen Elektroden, sowie darauf, dass die Lösungen durch die Gegenwart der festen Salze immer auf einem bestimmten, nur von der Temperatur abhängigen Sättigungsgrad erhalten werden. In dem sich selbst überlassenen Element besitzen daher die Grössen P_{Zn}, P_{Hg}, p_{Zn} und p_{Hg} bei einer bestimmten

Temperatur immer denselben Wert. Wird Strom aus dem Element entnommen, so bildet sich am Amalgampol frisches Zinksulfat, während am Quecksilberpol Merkurosulfat verschwindet, wodurch vorübergehend eine Übersättigung an Zink- und eine Verarmung an Merkuroionen eintreten könnte, was eine Verminderung der elektromotorischen Kraft zur Folge haben würde. Das Umgekehrte würde der Fall sein, wenn man einen Strom in der Richtung vom Quecksilber zum Zink hindurchleiten würde. Das Element darf daher nur durch sehr grosse Widerstände (die gebräuchlichen Grössen durch 30000 Ohm und mehr) oder so geschlossen werden, dass seine elektromotorische Kraft durch eine entgegengeschaltete nahezu kompensiert ist. Einmal überanstrengten Elementen muss man geraume Zeit zur Erholung lassen.

Das Clark-Element leidet an einem nicht unbedeutenden negativen Temperaturkoeffizienten, der jedenfalls der beträchtlichen Zunahme zuzuschreiben ist, welche die Löslichkeit des Zinksulfats bei steigender Temperatur erfährt. Ein zweites, von der Weston Elektrizitätsgesellschaft erfundenes und fabriziertes Element besitzt dagegen eine von der Temperatur so gut wie unabhängige elektromotorische Kraft. Es enthält an Stelle des Zinkamalgams eine Legierung aus Quecksilber und 10 bis 13 Prozent Kadmium, während das Zinksulfat (das feste und das gelöste) durch eine bei 4^0 gesättigte Lösung von Kadmiumsulfat ersetzt ist. Die elektromotorische Kraft ist 1,0190 Volt. In einer zweiten Art des Kadmiumelements wird die Kadmiumsulfatlösung durch feste Kristalle gesättigt erhalten; dieser Umstand bringt gleichfalls einen negativen Temperaturkoeffizienten hervor, der durch folgende, für Temperaturen von 10 bis 30^0 geltende Formel definiert ist

$$1{,}0187 - 0{,}000035\,(t - 18) - 0{,}00000065\,(t - 18)^2 \text{ Volt.}$$

Weniger gebräuchlich ist das sogenannte Ein-Volt- oder Kalomel-Element von Helmholtz, das aus Zink, 5—10prozentiger Chlorzinklösung, Merkurochlorid und Quecksilber be-

steht. Es gibt lange Zeit schwache Ströme bei sehr konstanter Spannung.

Messen mit Normalelementen. Die Normalelemente finden in erster Linie Verwendung bei der Messung elektromotorischer Kräfte nach der Kompensationsmethode (S. 121), ferner dienen sie zur Eichung von Messinstrumenten, sowohl von Voltmetern als auch, in Verbindung mit bekannten Widerständen, von Amperemetern. Das Prinzip dieser Methode soll wenigstens kurz angedeutet werden. Um einen Spannungsmesser zu prüfen, schliesst man eine Stromquelle mit konstanter elektromotorischer Kraft durch einen Messdraht (Fig. 34), dessen eines Ende mit der einen Klemme des zu prüfenden Instruments verbunden ist. Die zweite Klemme des Instruments steht in Verbindung mit einem auf dem Messdraht schleifenden Kontakt, der so eingestellt wird, dass das Instrument gerade die Spannung des Normalelements anzeigt, also 1,4292 Volt, wenn ein Clarkelement benutzt wird und die Temperatur 18° beträgt. Von der einen Klemme des Voltmeters geht ferner eine Leitung nach einem Stromschlüssel, von da durch ein empfindliches Galvanometer zu dem einen Pol des Normalelements und von dessen zweitem Pol nach der zweiten Klemme des Voltmeters. Die Pole müssen die in der Figur angedeutete Lage zu den Polen der Stromquelle haben. Wird jetzt der zweite Stromkreis durch Niederdrücken des Schlüssels geschlossen, so bleibt das Galvanometer stromlos, wenn das zu prüfende Voltmeter richtig zeigt; zeigt das Galvanometer positiven, vom Normalelement herkommenden Strom

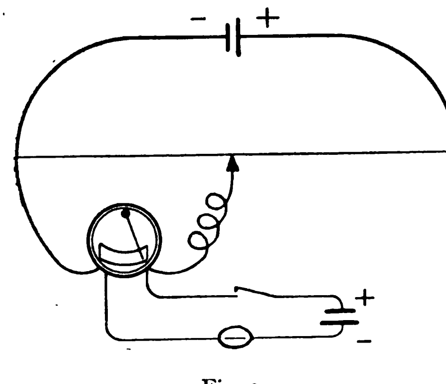


Fig. 34.

an, so geht das Voltmeter vor und der Kontakt muss hinausgerückt werden; fliesst der Strom im Galvanometer umgekehrt, so zeigt das Voltmeter zu niedrig und der Kontakt ist zurückzuschieben, bis die Stellung gefunden ist, die Stromlosigkeit im zweiten Stromkreise zur Folge hat. Damit ist dann der Punkt 1,4292 Volt der Skala festgelegt; um noch andere Punkte zu ermitteln, kann man mehrere gleiche Elemente hintereinander oder ungleiche entweder hinter- oder gegeneinander schalten. Z. B. lässt sich durch Gegenstellung eines Clark- und eines Westonelements die elektromotorische Kraft 1,4292 — 1,0190 = 0,4102 Volt herstellen, durch Hintereinanderschaltung von 2 Westons die elektromotorische Kraft 2,0380 u. s. f. Wenn auf diese Weise für eine Anzahl von Punkten der Skala der wahre Wert ermittelt ist, so wird die Korrektion für die ganze Teilung am besten durch graphische Interpolation abgeleitet.

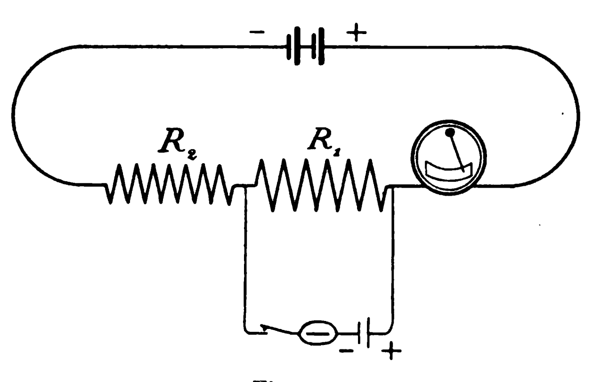


Fig. 35.

Zur Prüfung eines Amperemeters wird dieses, wie Fig. 35 anzeigt, mit einer Stromquelle und zwei regulierbaren Widerständen R_1 und R_2 zu einem Stromkreise verbunden. An den Enden von R_1 liegt wieder der zweite Stromkreis aus Stromschlüssel, Galvanometer und Normalelement. Die Stromstärke kann nun durch Regulieren von R_2 so eingestellt werden, dass der Spannungsabfall in R_1 gerade gleich der elektromotorischen

Kraft π des Normalelements wird und beim Schliessen des zweiten Stromkreises das Galvanometer in Ruhe bleibt. Die Stromstärke ist dann nach dem Ohmschen Gesetz gleich $\frac{\pi}{R_1}$. Wird jetzt R_1 geändert, etwa in R_1', so bedarf es einer andern Stromstärke, die wieder durch Regulierung von R_2 hergestellt werden kann, um an den Enden von R_1' den Spannungsabfall π hervorzubringen, und diese Stromstärke ist gleich $\frac{\pi}{R_1'}$. Man kann also jede beliebige Stromstärke messen und beliebig viele Punkte der Skala festlegen, die dann durch Interpolation zu vervollständigen ist.

Zwölftes Kapitel.

Absolute Potentialunterschiede.

Mittel zur Bestimmung einzelner Potentialunterschiede. Die Nernstsche Formel $\pi = \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p}$ (S. 157) bietet zwar einen Ausdruck für die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer elektrolytischen Lösung, erlaubt aber nicht, diese Potentialdifferenz zu berechnen, da es kein Mittel gibt, den Lösungsdruck P eines Metalles, der ja nur eine hypothetische, gedachte Grösse ist, zu messen. Es bleibt nur übrig, den Wert von P aus einer experimentellen Bestimmung von π, während p bekannt ist, abzuleiten.

Die Bestimmung des Potentialunterschiedes zwischen einem einzelnen Metall und einer Lösung stösst aber auf ganz ausserordentliche Schwierigkeiten, und es mag vorausgeschickt werden, dass diese Aufgabe trotz vieler scharfsinniger Versuche noch keine einwandfreie Lösung gefunden hat.

Elektrische Doppelschicht. Die Ausbildung einer Potentialdifferenz an der Kontaktfläche zweier Stoffe hat nach

Helmholtz die Anhäufung von positiver Elektrizität auf der einen und von negativer Elektrizität auf der andern Endfläche zur Folge. Diese Erscheinung wird als elektrische Doppelschicht bezeichnet (Fig. 36). Die auf die Flächeneinheit entfallende Elektrizitätsmenge (die Dichte) ist desto grösser, je grösser die Potentialdifferenz und je kleiner der Abstand der Schichten ist. Der Abstand kann also nicht Null sein, da sonst entweder die Dichte unendlich gross oder die Potentialdifferenz gleich Null werden würde. Da nun gleichnamige Elektrizitäten sich abstossen, so sind die positive sowohl wie die negative Ladung bestrebt, die Oberfläche, an der sie haften, zu dehnen. Allerdings wirkt die negative Ladung der einen Fläche zusammenziehend auf die Ladung der anderen, und ebenso umgekehrt die positive Ladung; wegen der endlichen Entfernung der Schichten, die theoretisch feststeht, überwiegt jedoch die Abstossung die Anziehung, wie die Betrachung von Fig. 37 ergeben wird. Die positiven Teilchen a b stossen sich mit einer bestimmten Kraft, sagen wir k, ab. a und das negative Teilchen c ziehen sich an, da die Anziehung aber senkrecht zu den Flächen erfolgt, so kann sie für eine Änderung der Entfernung ab nicht in Betracht kommen. Dagegen ziehen sich das positive Teilchen a und das negative d an mit einer Kraft, die zu k nach dem Coulombschen Gesetz im umgekehrten quadratischen Verhältnis der Entfernungen ad und ab steht. Da diese Kraft $k \cdot \frac{ab^2}{ad^2}$ aber schief zur Oberfläche der Schicht gerichtet ist, so wirkt nur ihre eine Komponente $\cos \angle adc \cdot k \cdot \frac{ab^2}{ad^2}$ oder, da $ab = \cos \angle adc \cdot ad$, die Kraft $\cos^3 \angle adc \cdot k$ der Abstossung von a und b entgegen.



Fig. 36.

Die Doppelschicht veranlasst also das Bestreben, die Kontaktfläche zu vergrössern. Sie tritt dadurch, wenn die sich berührenden Stoffe flüssig sind, in Gegensatz zu einer dem flüssigen Aggregatzustande eigentümlichen Kraft: der Oberflächenspannung, die bekanntlich im Sinne einer Verkleinerung der Oberfläche wirkt. Die Oberflächenspannung, die z. B. Quecksilber in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure zeigt, wird daher desto kleiner sein, je grösser die Dichte der Elektrizität in der Doppelschicht, und, da zwischen Potentialdifferenz und Dichte Proportionalität besteht, je grösser die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Schwefelsäure ist. Bei der Potentialdifferenz Null ist ein Maximum der Oberflächenspannung zu erwarten.

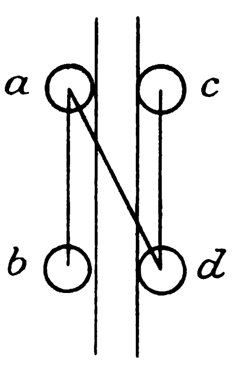


Fig. 37.

Nach der Nernstschen Formel $\frac{0{,}000198}{v} T \log \frac{P}{p}$ hängt die Potentialdifferenz nach Grösse und Richtung im wesentlichen von dem Verhältnis zwischen Lösungsdruck P und osmotischem Druck der Metallionen p ab. Ist P grösser als p, so ist das Metall negativ, im anderen Falle positiv gegen die Lösung. Wenn nun ein Strom in der Richtung von der Säure zum Metall durch die Kontaktstelle zwischen Schwefelsäure und Quecksilber geleitet wird, so müssen sich Quecksilberionen ausscheiden, die grösstenteils durch einwandernde Wasserstoffionen ersetzt werden, wodurch p verringert wird. War p bereits vorher kleiner als P, so wird dadurch der absolute Wert von $\log \frac{P}{p}$ vergrössert, und das Metall, das schon vorher negativ gegen die Lösung war, wird noch stärker negativ. War aber p grösser als P, so wird der absolute Wert von $\log \frac{P}{p}$ sinken, bis p gleich P und damit $\log \frac{P}{p} = 0$ geworden ist. Bis dahin

bleibt natürlich $\log \frac{P}{p}$ negativ, was bedeutet, dass sich die Lösung negativ und das Metall positiv lädt. Bei weiterer Verkleinerung von p würde die Richtung der Potentialdifferenz sich umkehren und ihre Grösse wieder wachsen.

Wenn man das Experiment unter geeigneten Bedingungen anstellt und gleichzeitig die Oberflächenspannung des Quecksilbers misst, so findet man, dass diese bis zu einem Maximum ansteigt und dann wieder fällt. Sind die theoretischen Voraussetzungen richtig, so beweist dies, dass anfänglich der osmotische Druck der Quecksilberionen den Lösungsdruck des Quecksilbers überwiegt und dass die „natürliche“ Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Schwefelsäure durch eine positive Ladung des Quecksilbers zu stande kommt. Man muss annehmen, dass sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Spuren von Quecksilber in der Schwefelsäure lösen und dass die kleine Menge der so gebildeten Ionen ausreicht, den jedenfalls winzig kleinen Lösungsdruck des Quecksilbers zu überwinden. Wird durch einen Strom künstlich die Ionenkonzentration herabgesetzt, so wird die Potentialdifferenz allmählich gleich Null, und dieser Punkt wird dadurch kenntlich, dass die Oberflächenspannung, der nun nicht mehr durch elektrostatische Kräfte entgegengewirkt wird, ein Maximum annimmt. Durch weitere Ausfällung von Ionen wechselt die Potentialdifferenz die Richtung, indem das Metall sich negativ lädt und die Oberflächenspannung wieder zurückgeht.

Kapillarelektrische Erscheinungen. Die experimentelle Behandlung dieser Frage ist von Lippmann ausgegangen und hat folgende Grundlage. In einem sich selbst überlassenen Element $Hg \mid \underset{\longrightarrow}{H_2SO_4} \text{ verd.} \mid Hg$ besitzen beide Quecksilberelektroden dieselbe Potentialdifferenz π gegen den Elektrolyten, und es soll angenommen werden, dass sie positiv gegen diesen geladen sind, d. h. dass p grösser als P ist. Zwischen den Elektroden herrscht also die Potentialdifferenz Null. Bringt man

jetzt das Element in einen Stromkreis, der eine sehr kleine elektromotorische Kraft e enthält, die einen Strom in der Richtung des Pfeiles durch das Element zu treiben sucht, so geht links Quecksilber in Lösung und p steigt an dieser Stelle, rechts wird Quecksilber ausgeschieden und p fällt. Dadurch steigt links die von der Lösung gegen das Quecksilber gerichtete Kraft, etwa auf $\pi + \delta$, während sie rechts auf $\pi - \delta_1$ fällt, und die Elektroden erhalten eine Potentialdifferenz von $\pi + \delta - (\pi - \delta_1) = \delta + \delta_1$, die von rechts nach links, also der elektromotorischen Kraft e entgegenwirkt. Der Strom hört auf, sobald $\delta + \delta_1 = e$ geworden ist. Wird die linke Quecksilberoberfläche ausserordentlich gross gegen die rechte gemacht, so wird die Konzentrationsänderung auf der rechten Seite ausserordentlich viel grösser als auf der linken sein, so dass p links praktisch konstant bleibt. Es wird also δ verschwindend klein und nahezu $e = \delta_1$ sein, wenn der Strom aufhört zu fliessen. Steigert man e langsam, bis das Quecksilber rechts das Maximum der Oberflächenspannung zeigt, wobei, wie angenommen wurde, $\pi - \delta_1$ gleich Null sein muss, so ist auch $\pi - e = 0$ und $e = \pi$, d. h. die elektromotorische Kraft, die bei diesem Versuch die maximale Oberflächenspannung des Quecksilbers hervorruft, ist der natürlichen Potentialdifferenz von Quecksilber gegen Schwefelsäure gleich.

Lippmann konstruierte auf Grund seiner Versuche das als Kapillarelektrometer bekannte Messinstrument, das in der Form, die ihm Ostwald gegeben hat, vielfach zum Messen kleiner elektromotorischer Kräfte Verwendung findet. An ein Reagenzgläschen mit kugelförmig erweitertem Boden (Fig. 38) ist rechtwinklig ein Kapillarrohr angeschmolzen, das sich am Ende etwas erweitert und rechtwinklig nach oben biegt. Die Erweiterung ist mit Quecksilber gefüllt, das etwa bis zur Hälfte in die Kapillare eindringt; ferner befindet sich Quecksilber auf dem Boden des Reagenzgläschens. Darüber ist zehnprozentige Schwefelsäure geschichtet, die auch den Rest der Kapillare ausfüllt. Der Kontakt mit den beiden Quecksilber-

massen wird durch Platindrähte vermittelt, von denen der durch die Schwefelsäure gehende mit Hilfe eines Glasröhrchens gegen diese isoliert ist. Die kleinste elektromotorische Kraft, die einen Strom von der grossen Quecksilberfläche durch die Säure in die Quecksilberkapillare zu treiben sucht, bewirkt eine Vergrösserung der Oberflächenspannung des Quecksilberfadens, der

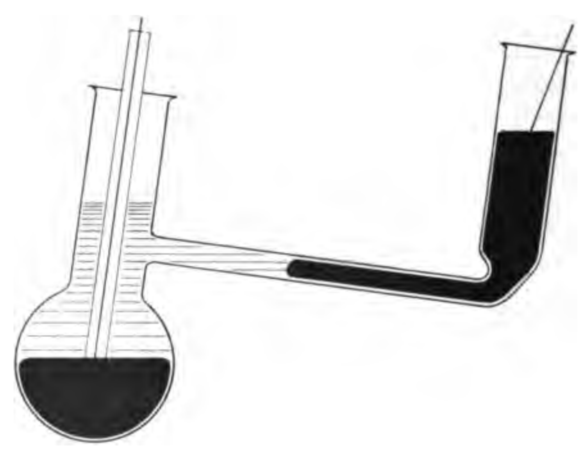


Fig. 38.

infolgedessen zurückweicht. Eine elektromotorische Kraft in umgekehrter Richtung, die also das Quecksilber in der Kapillare zur Anode macht, bewirkt dagegen ein Vordringen des Fadens. Ein empfindliches Kapillarelektrometer kann an Stelle eines Galvanometers als Nullinstrument z. B. bei der Messung elektromotorischer Kräfte nach der Kompensationsmethode (S. 120) und bei den Messungen, die auf S. 167 und 168 beschrieben worden sind, gebraucht werden.

Zur Messung derjenigen elektromotorischen Kraft, bei welcher die Oberflächenspannung ihren höchsten Wert erreicht, eignet sich besser die ursprüngliche Anordnung von Lippmann, die in Fig. 39 schematisch dargestellt ist. Hier taucht die Kapillare mit einer fein ausgezogenen Spitze senkrecht in die Schwefelsäure und kommuniziert auf der andern Seite mit

einer Vorrichtung, die den Druck zu regulieren gestattet, sowie mit einem Manometer. Wenn infolge der Einschaltung einer elektromotorischen Kraft der Quecksilberfaden zurückgewichen ist, so wird der Druck erhöht, bis der Meniskus in der Kapillare wieder den anfänglichen, durch ein Mikroskop genau abzulesenden Stand erreicht hat. Bei allmählicher Steigerung der elektromotorischen Kraft steigt auch der Druck, der erforderlich ist, um den Meniskus in die erste Stellung zurückzupressen, erreicht gleichzeitig mit der Oberflächenspannung ein Maximum und fällt dann wieder. Die dem höchsten Stand des Manometers entsprechende elektromotorische Kraft ist gleich der Potentialdifferenz zwischen der grossen Quecksilberfläche und dem Elektrolyten. Man hat auf diese Weise gefunden, dass Quecksilber gegen normale, mit Merkurochlorid gesättigte Chlorkaliumlösung um 0,56 Volt positiv ist. In zehntelnormaler Chlorkaliumlösung ist Merkurochlorid leichter löslich, also p grösser, und die Potentialdifferenz beträgt 0,616 Volt, ebenfalls in dem Sinne, dass das Quecksilber positiv geladen wird.

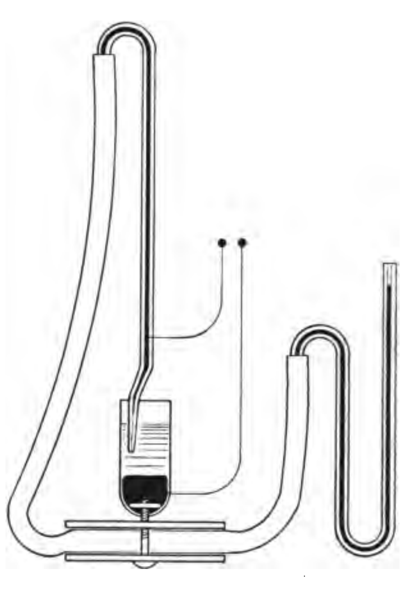


Fig. 39.

Tropfelektroden. Eine zweite Methode, Elektroden herzustellen, die keine Potentialdifferenz gegen einen sie berührenden Elektrolyten besitzen, ist von Ostwald und Paschen auf Grund theoretischer Untersuchungen von Helmholtz über sogenannte Tropfelektroden entwickelt worden. Wenn Quecksilber aus einer feinen Spitze abtropft, die in einen etwas Quecksilbersalz enthaltenden Elektrolyten eintaucht, und vor-

ausgesetzt wird, dass zunächst der osmotische Druck der Quecksilberionen den Lösungsdruck des Quecksilbers überwiegt, so müssen sich auf der fortwährend sich erneuernden Oberfläche der tropfenden Elektrode Quecksilberionen niederschlagen und jeden sich bildenden Tropfen positiv laden. Hierdurch verarmt die Umgebung der Elektrode an Quecksilberionen, und wenn das Abtropfen sehr schnell geschieht, so lässt sich vermuten, dass man dem Punkte nahe kommt, wo der osmotische Druck p auf den Wert des Lösungsdrucks P gesunken und die Potentialdifferenz der Elektrode gegen die Lösung gleich Null ist. Vollständig wird dieser Punkt nicht erreicht werden können, da die Diffusion, die durch das Tropfen bewirkte Strömung des Elektrolyten und der chemische Angriff des Quecksilbers durch die Lösung dauernd zur Vermehrung der Quecksilberionenkonzentration in der Nähe der Elektrode beitragen. Ein galvanisches Element, hergestellt aus einer guten Tropfelektrode, mit Merkurochlorid gesättigter normaler Chlorkaliumlösung und einer ruhenden Quecksilberelektrode sollte eine elektromotorische Kraft von 0,56 Volt zeigen, indem das ruhende Quecksilber den positiven Pol bildete:

Hg tropfend	n KCl, Hg_2Cl_2		Hg
0	0	0	+ 0,56

In der Tat gelang es Paschen, solche Tropfelektroden herzustellen, die eine Öffnung von einigen Hundertsteln Millimeter hatten und so angebracht waren, dass der Zerfall in Tropfen gerade an der Oberfläche des Elektrolyten stattfand. Wegen der Übereinstimmung mit den Resultaten, welche die Lippmannsche Methode gegeben hatte, schenkte man diesen Bestimmungen grosses Vertrauen und gründete eine grosse Zahl von Berechnungen darauf. Nicht aufgeklärt wurde der Umstand, dass die Messung der elektromotorischen Kräfte von Flüssigkeitsketten zu Widersprüchen gegen die Nernstsche Theorie führte; zwei Tropfelektroden, die in zwei sich berührende Lösungen verschiedener Konzentration tauchen, sollten natürlich keine andere Potentialdifferenz als die beiden Lösungen

gegeneinander zeigen. Auch sind neuerdings von Billitzer und Nernst[1]) nach einer dritten Methode ganz andere Werte für den Potentialsprung an der sogenannten Kalomelektrode erhalten worden.

Methode von Nernst und Billitzer. Diese Forscher hängten (Fig. 40) einen feinen Metalldraht, z. B. Platin, der an einem Ende zu einem Kügelchen verschmolzen war, in eine Flüssigkeit zwischen zwei Elektroden, durch die ein Strom geschickt wurde. In der Regel wird sich auf den Oberflächen des Kügelchens und der sie berührenden Flüssigkeit eine elektrische Doppelschicht ausbilden, und der positive Teil der Schicht wird einen Antrieb nach der negativen, der negative Teil einen solchen nach der positiven Elektrode hin erfahren, das Kügelchen also nach links oder rechts ausschlagen, je nachdem, ob es positiv oder negativ geladen ist. Es gelingt nun die Lösung allmählich so zu verändern, dass der Ausschlag der Kugel sich umkehrt; in diesem Moment geht offenbar der Spannungsunterschied der Kugel gegen die Lösung durch Null hindurch und wechselt die Richtung. [Es wurden nun zwei galvanische Elemente gebildet aus Quecksilber in 0,1 normaler, mit Merkurochlorid gesättigter Chlorkaliumlösung und Platin, das letztere einmal in der Lösung, die den schwächsten Ausschlag nach links, und das anderemal in derjenigen, die den schwächsten Ausschlag nach rechts gegeben hatte. Die elektromotorischen Kräfte dieser Elemente lagen bei 0,13 und 0,12 Volt, und zwar war das Quecksilber negativ gegen das Platin. Da das Platin nahezu die Poten-

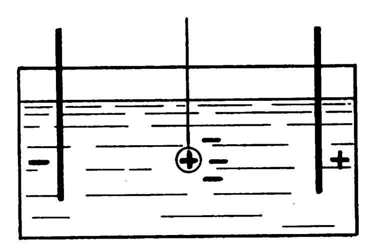


Fig. 40.

1) J. Billitzer, Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential. Vortrag auf der IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, 10. Mai 1902 zu Würzburg.

tialdifferenz 0 gegen die beiden Lösungen, in denen es sich befand, hatte, so muss ein Potentialsprung von 0,12 bis 0,13 Volt zwischen Quecksilber und 0,1 normaler, mit Merkurochlorid gesättigter Chlorkaliumlösung stattfinden:

Pt	Lösung		0,1 norm. KCl, Hg_2Cl_2		Hg
0	0	0	0	0	—0,125.

(Der Potentialsprung zwischen den Lösungen, der hier wahrscheinlich höchstens einige Millivolt beträgt, ist dabei vernachlässigt.) Nach den Methoden von Lippmann und Paschen war die Potentialdifferenz 0,616 Volt im entgegengesetzten Sinne gefunden worden; der Unterschied beider Werte beträgt 0,616 — (— 0,125) = 0,741 Volt, ist also so gross, dass entweder die Methode von Billitzer und Nernst oder die von Lippmann und Paschen einen fundamentalen Fehler enthalten muss, den erst spätere Forschungen aufklären werden.

Normalelektroden. Wäre der Potentialsprung zwischen einer einzigen Elektrode und einer bestimmten Lösung genau bekannt, so würde der Potentialsprung zwischen irgend einem Metall und der Lösung eines seiner Salze verhältnismässig leicht zu bestimmen sein. Man hätte nur ein galvanisches Element aus der Elektrode mit bekanntem Potentialsprung in der zugehörigen Lösung und dem zu untersuchenden Metall in der Lösung seines Salzes zu bilden und die elektromotorische Kraft dieser Kombination nach der Kompensationsmethode zu messen; die Potentialdifferenz zwischen beiden Lösungen wäre, wenn ihre Grösse ins Gewicht fiele, abzuziehen. Damit hätte man die algebraische Summe der Potentialsprünge an den beiden Elektroden bestimmt und, da der eine von beiden bekannt sein soll, auch den andern ermittelt. Hierbei ist noch einiges über die Richtung des Potentialsprungs und über die Art sie kenntlich zu machen hervorzuheben. Man ist, um Irrtümern vorzubeugen, übereingekommen, einen Potentialsprung als positiv zu bezeichnen, wenn der Quotient $\frac{P}{p}$ grösser als Eins, also der

Ausdruck $\log \frac{P}{p}$ positiv ist; ist dagegen $\frac{P}{p}$ kleiner als Eins und $\log \frac{P}{p}$ negativ, so erhält auch die Potentialdifferenz das negative Vorzeichen. Wie wir schon wissen, lädt sich im ersten Fall ein Metall negativ, im zweiten positiv gegen die Lösung[1]), was der Anfänger sorgfältig berücksichtigen möge.

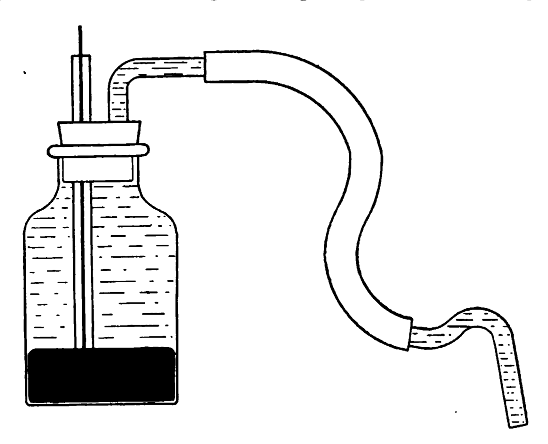


Fig. 41.

Auf Grund der Versuche von Lippmann, Ostwald und Paschen ist hiernach die Potentialdifferenz der Dezinormal-Kalomelelektrode —0,616 Volt, während ihr nach Nernst und Billitzer der Wert +0,125 Volt zuzuschreiben ist.

Absolute Potentialdifferenzen. Für experimentelle Bestimmungen gibt man der Kalomelelektrode folgende Form (Fig. 41). Ein sogenanntes Pulverglas von 8 cm Höhe und 2 cm Durchmesser enthält am Boden Quecksilber, darüber eine

1) Diese Nomenklatur ist nicht so merkwürdig, wie es zunächst erscheint. Wie später gezeigt werden wird, muss man auch den Nichtmetallen einen gewissen Lösungsdruck zuschreiben, bei dessen Betätigung negative Ionen entstehen, wodurch sich die Elektrode positiv lädt. Hier fällt also positive Ladung der Elektrode und positiver Potentialsprung zusammen.

Schicht Merkurochlorid und im übrigen normale oder zehntelnormale Chlorkaliumlösung. Durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen geht einerseits ein gegen die Lösung durch Glas isolierter Platindraht in das Quecksilber, andererseits ein rechtwinkliges Glasrohr, an das sich ein Gummischlauch anschliesst, der in einen Glasheber endigt. Auch die hierdurch geschaffene Rohrleitung ist mit Chlorkaliumlösung gefüllt. Wird der Heber z. B. in normale Zinksulfatlösung gehängt, in die ein Stück Zink taucht, und der Quetschhahn geöffnet, so ist ein galvanisches Element

$$Hg \mid Hg_2\,Cl_2\;KCl \mid ZnSO_4 \mid Zn$$

hergestellt, dessen elektromotorische Kraft 1,136 Volt (zehntelnormale Chlorkaliumlösung vorausgesetzt) beträgt; und zwar ist das Zink um so viel negativ gegen das Quecksilber. Die beiden Lösungen können wegen der Geringfügigkeit der Potentialdifferenz zwischen ihnen als auf gleichem Potential befindlich betrachtet werden. Nach Ostwald ist nun die Kalomellösung um 0,616 Volt negativ gegen Quecksilber, das Zink ist um 1,136 Volt negativ gegen dieses, also ist das Zink um 1,136 — 0,616 = 0,52 Volt negativ gegen die Zinksulfatlösung, die ja auf demselben Potential wie die Kalomellösung sich befindet. Wir haben daher folgende Potentiale in der Kette, wenn wir das Potential der Lösungen gleich Null setzen:

Hg	0,1 n KCl, $Hg_2\,Cl_2$	n $ZnSO_4$	Zn
+ 0,616	0	0	— 0,52.

Die negative Ladung des Zinks beweist, dass für diese Elektrode P grösser als p und $\log \frac{P}{p}$ positiv ist; die Potentialdifferenz von Zink erhält also das positive Vorzeichen und wird gleich + 0,52 Volt gesetzt.

Die Kette $Hg \mid 0{,}1\,n\,KCl,\; Hg_2\,Cl_2 \mid n\,CuSO_4 \mid Cu$ besitzt die elektromotorische Kraft 0,031 Volt, indem das Kupfer negativ gegen das Quecksilber ist. Setzt man wieder das Potential der Lösungen gleich Null, so ist das des Quecksilbers + 0,616, das des Kupfers ist um 0,031 Volt niedriger, also + 0,585 Volt; um

so viel ist das Kupfer positiv gegen die Lösung. Danach ist p grösser als P, $\log \frac{P}{p}$ negativ und deshalb die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und normaler Kupfersulfatlösung gleich — 0,585 Volt zu setzen.

Man kann jetzt Zink in normaler Zinksulfatlösung mit Kupfer in normaler Kupfersulfatlösung kombinieren und erhält das Daniellelement

Zn	n $ZnSO_4$	n $CuSO_4$	Cu
— 0,52	0	0	+ 0,585.

Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist + 0,585 — (— 0,52) = 1,105 Volt; so lassen sich aus den Einzelspannungen die elektromotorischen Kräfte aller Daniellschen Ketten berechnen. Für diesen Zweck kommt es offenbar nicht in Betracht, ob die absolute Potentialdifferenz der Normalelektrode richtig bestimmt war oder nicht. Würde man der Berechnung die von Nernst ermittelte Spannung der Dezinormal-Kalomel-Elektrode + 0,125 Volt zu grunde legen, so würden alle Einzelspannungen um 0,741 Volt grösser werden; Zink erhielt die Zahl + 1,261 Volt, Kupfer die Zahl + 0,156 Volt, und die Differenz wäre wieder 1,261 — 0,156 = 1,105 Volt, die wirkliche Spannung des Daniellelements. Was die Richtung der so ermittelten elektromotorischen Kräfte anlangt, so bedeutet ein positives Vorzeichen der Differenz, dass der positive Strom aus derjenigen Elektrode in die Lösung tritt, die bei der Subtraktion voranstand; die umgekehrte Richtung hat der Strom, wenn die Subtraktion einen negativen Wert ergibt. Es sei z. B. die Spannung der Elektrode A + 0,5, der Elektrode B + 0,6 Volt; die elektromotorische Kraft ist 0,5 — 0,6 = — 0,1 Volt und der Strom geht von B durch die Lösung nach A. Oder es sei die Spannung von A — 0,75, von B — 0,55 Volt, die elektromotorische Kraft ist — 0,75 — (— 0,55) = — 0,2 Volt und wieder hat der Strom die Richtung von B durch die Lösung nach A.

Die Potentialdifferenzen zwischen den meisten Metallen und ihren Salzen in normaler Lösung sind zuerst von Neumann

unter Zugrundelegung des Wertes —0,560 Volt für die Normal-Kalomelelektrode bestimmt und berechnet worden. Ostwald gibt für diese Grössen folgende Zahlen an:

Tabelle XV.
Potentialdifferenzen nach Ostwald.

Metall		Metall	
Magnesium	1,22	Blei	—0,10
Zink	0,51	Wasserstoff	—0,25
Aluminium	0,22	Kupfer	—0,60
Kadmium	0,19	Quecksilber	—0,99
Eisen	0,06	Silber	—1,01
Nickel	—0,02		

Die Tabelle führt auch den Wasserstoff auf, wovon später noch die Rede sein wird; es sei nochmals hervorgehoben, dass wegen der Unsicherheit der Grundlagen die absolute Höhe der Zahlen fraglich ist und nur ihre Differenzen zuverlässig feststehen.

Absolute Lösungsdrucke. Ostwald hat nach der Formel $\pi = \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p}$ auch die hypothetischen Lösungsdrucke der Metalle berechnet. Diese Werte werden natürlich im höchsten Grade durch den Wert, den man für die Normalelektrode annimmt, beeinflusst. Wählt man das Resultat von Nernst und Billitzer zur Basis, addiert also zu den Ostwaldschen Werten von π den Betrag 0,741 Volt, so erhält man

$$\pi + 0{,}741 = \frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p}$$

oder

$$\log P = \frac{(\pi + 0{,}741)\,\nu}{0{,}000198\,T} + \log p.$$

Durch Vergrösserung von π um 0,741 Volt wird also $\log P$ um $\frac{0{,}741\,\nu}{0{,}000198\,T}$ oder, wenn z. B. $\nu = 2$ und $t = 17^0$ gesetzt wird, um 25,81 vergrössert, was für die zweiwertigen Metalle eine Vergrösserung des Lösungsdruckes um das $6{,}4 \cdot 10^{25}$-fache bedeutet.

Tabelle XVI.
Lösungsdruck in Atmosphären, nach Ostwald.

Magnesium . . .	10^{44}	Blei	10^{-2}
Zink	10^{18}	Wasserstoff . .	10^{-4}
Aluminium . . .	10^{13}	Kupfer	10^{-12}
Kadmium	10^{7}	Quecksilber . .	10^{-15}
Eisen	10^{3}	Silber	10^{-15}.
Nickel	10^{0}		

Die Ionisierungswärme. Durch die Helmholtzsche Formel (Gleichung (27) und (28) S. 129) war die elektromotorische Kraft eines Elements zu der Wärmetönung des bei seiner Betätigung stattfindenden chemischen Prozesses ins Verhältnis gesetzt worden. Die auf das Grammäquivalent bezogene Wärmetönung $\frac{Q}{\nu}$ ist in der Regel verschieden von der elektrischen Energie $F\pi$, die beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $F = 96540$ Coulombs entwickelt wird, und zwar ist

$$(27) \qquad F\pi - \frac{Q}{\nu} = \frac{d\pi}{dT} F T,$$

wo $\frac{d\pi}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft bedeutet. Da nun der Vorgang an zwei räumlich getrennten Orten (den Elektroden) stattfindet, so muss sich die Wärmetönung in zwei Teile zerlegen lassen, von denen der eine dem Vorgang an der Kathode, der andere dem an der Anode entspricht. Für die Berechnung gilt ebenfalls die Formel von Helmholtz: es bedeutet dann π den Potentialsprung an einer einzelnen Elektrode, $\frac{Q}{\nu}$ die auf ein Grammäquivalent bezogene chemische Wärmetönung des an dieser Elektrode sich abspielenden Prozesses und $\frac{d\pi}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten des einzelnen Potentialsprungs. Beispielsweise ist die Reaktion $Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' + Zn = Cu + Zn^{\cdot\cdot}SO_4''$ im Daniellelement zerlegt in die Ionisierung von Zink an der einen und die Entionisierung von Kupfer an der andern Elektrode, das Anion ist in beiden

Fällen nicht beteiligt. Die bei der Ionisierung von einem Grammäquivalent frei werdende Energie nennt Ostwald die Ionisierungswärme. Offenbar gilt

(41) $$\frac{Q}{\nu} = Q_1 - Q_2,$$

wenn Q_1 die Ionisierungswärme des sich lösenden und Q_2 die des sich niederschlagenden Metalls bedeutet. Q_1 oder Q_2 ist nach Formel (27) zu berechnen. Der Temperaturkoeffizient der Elektrode Kupfer | n. Kupfersulfat ist nach Jahn + 0,00076 Volt, die Potentialdifferenz — 0,60 Volt. Da der osmotische Druck der Kupferionen den Lösungsdruck überwiegt, so wird die Arbeit 96540 · 0,60 Voltcoulombs gewonnen, wenn der Strom aus der Lösung in das Kupfer tritt, und ein Grammäquivalent Ionen in den metallischen Zustand übergeht. Bezeichnen wir die hierbei verbrauchte chemische Energie mit q, so haben wir bei + 17° nach Gleichung (27)

$$96540 \cdot 0{,}60 - q = 0{,}00076 \cdot 96540 \cdot 290$$
$$q = 36744 \text{ Voltcoulombs}$$
$$= 8782 \text{ Kalorieen.}$$

8782 Kalorieen chemische Arbeit werden also in elektrische Energie verwandelt, wenn ein Grammäquivalent Kupfer aus dem Ionenzustande und normaler Lösung niedergeschlagen wird. Dieselbe Menge Energie wird in Form von chemischer Energie gebunden, wenn ein Grammäquivalent metallisches Kupfer ionisiert wird, d. h. die Ionisierungswärme Q_2 des Kupfers ist negativ und beträgt — 8782 Kal. Die Ionisierungswärme des Zinks Q_1 ergibt sich jetzt aus Gleichung (41), wenn wir $Q = 50100$ (s. S. 109) und $Q_2 = -8782$ Kal. setzen:

$$\frac{50\,100}{2} = Q_1 - (-8782) \text{ Kal.}$$
$$Q_1 = +16268 \text{ Kal.}$$

Die Ionisierungswärme des Zinks ist wie die der meisten Metalle positiv, bei der Bildung von Zinkionen wird chemische Energie frei. Ostwald hat eine Tabelle der Ionisierungs-

wärmen aufgestellt, die hier folgt. In betreff der Sicherheit der Werte gilt dasselbe, was von den Lösungsdrucken gesagt ist.

Tabelle XVII.
Ionisierungswärmen nach Ostwald in Kal.

Kalium	61 000	Eisen[1]	10000
Natrium	56 300	Eisen[2]	— 12 100
Lithium	62 000	Kobalt	7 300
Nickel	6 800	Kupfer[3]	— 8 800
Zink	16 300	Kupfer[4]	— 17 000
Kadmium	8 100	Quecksilber	— 20 500
Strontium	57 800	Silber	— 26 200
Calcium	53 500	Thallium	1 000
Magnesium	53 400	Blei	500
Aluminium	39 200	Zinn	1 000
Mangan	24 000		

Dreizehntes Kapitel.

Das elektromotorische Verhalten der Nichtmetalle.

Der Nernstsche Ausdruck für den Potentialsprung zwischen einem Metall und der Lösung seines Salzes ist mit Erfolg auf die rechnerische Behandlung der elektromotorischen Wirksamkeit von Nichtmetallen angewendet worden. Den Ausgangspunkt bildeten die schon früher von Grove entdeckten sogenannten Gasketten. Sie bestehen aus platinierten Platinelektroden, die in einen Elektrolyten, etwa verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, teilweise eintauchen, während die nicht eintauchenden Teile von gewissen Gasen, z. B. Chlor und Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, umspült sind. Eine solche Kette aus Platin in Wasserstoff, verdünnter Schwefelsäure, Platin in Sauerstoff besitzt offen eine elektromotorische Kraft von etwa 1,1 Volt und

1) Umwandlung von Metall in Ferroionen.. 2) Umwandlung von Ferro- in Ferriionen. 3) Umwandlung von Metall in Cupriionen. 4) Umwandlung von Metall in Cuproionen.

liefert einen schwachen dauernden Strom auf Kosten der beiden Gase, die sich dabei zu Wasser vereinigen. Da das Lösungswasser, wie unter anderm die Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch beweisen, schwach elektrolytisch dissoziiert ist, so enthält der Elektrolyt (ausser den Wasserstoffionen der Schwefelsäure noch) Wasserstoff- und Hydroxylionen und die elektromotorische Kraft der Kette beruht auf der Arbeit, die bei der Ionisierung von elementarem Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen werden kann, und deren Grösse einerseits von der Konzentration der Ionen, andererseits von dem Lösungsdruck der Gase abhängig ist. Le Blanc hat experimentell gezeigt, dass die Wasserstoff-Sauerstoff-Kette zur Klasse der umkehrbaren Elemente gehört, dass also eine elektromotorische Kraft, die um ein unendlich Kleines grösser als die elektromotorische Kraft des Elements und dieser entgegengerichtet ist, den bei der Schliessung stattfindenden Vorgang rückgängig macht. Es lassen sich ferner mittels platinierter Elektroden aus Platin umkehrbare Chlor-, Brom- und Jodelektroden herstellen, die sich genau so verhalten, als beständen sie allein aus dem Halogen. Die elektromotorische Kraft der aus solchen Elektroden zusammenstellbaren Ketten lässt sich aus den beiden einzelnen Potentialsprüngen und diese nach der Nernstschen Formel $\frac{0{,}000198}{\nu} T \log \frac{P}{p}$ berechnen, und wie bei den metallischen Elektroden wird wieder der Potentialsprung als positiv bezeichnet, wenn P grösser als p und damit $\log \frac{P}{p}$ sowie der ganze Ausdruck positiv ist; im andern Fall bekommt der Potentialsprung das negative Vorzeichen. Hierbei ist zu beachten, dass eine Elektrode, die wie die Wasserstoffelektrode positive Ionen entsendet, sich negativ lädt, wenn $P > p$, also bei positivem Potentialsprung, und positiv, wenn $P < p$. Umgekehrt laden sich Sauerstoff- und Halogenelektroden bei positivem Potentialsprung positiv, bei negativem negativ. Liefern beide Elektroden einer Kette Kationen oder beide Anionen, so wirken ihre Potential-

differenzen gegen die Lösung mit der durch die Formel $\frac{0,000198}{\nu} T \log \frac{P}{p}$ gegebenen Kraft einander entgegen, weshalb, wie bei den Daniellschen Ketten, die elektromotorische Kraft durch Subtraktion der beiden Potentialdifferenzen zu bilden ist.

$$(42) \qquad \pi = 0,000198\, T \left(\frac{\log \frac{P_1}{p_1}}{\nu_1} - \frac{\log \frac{P_2}{p_2}}{\nu_2} \right).$$

Liefert aber die eine Elektrode Kationen, die andere Anionen, so gibt die Summe der beiden Potentialsprünge die elektromotorische Kraft der Kette an:

$$(43) \qquad \pi = 0,000198\, T \left(\frac{\log \frac{P_1}{p_1}}{\nu_1} + \frac{\log \frac{P_2}{p_2}}{\nu_2} \right).$$

In beiden Fällen kann der für π berechnete Wert sowohl positiv als negativ sein.

Ein positives Vorzeichen von π bedeutet:

1. wenn beide Elektroden Kationen liefern, dass der positive Strom aus derjenigen Elektrode in die Lösung tritt, die in der Gleichung voransteht.
2. wenn beide Elektroden Anionen liefern, die umgekehrte Richtung des Stroms.
3. wenn die eine Elektrode Kationen, die andere Anionen liefert, dass der Strom aus derjenigen Elektrode in die Lösung tritt, welche die Kationen liefert.

Wird dagegen das Vorzeichen von π negativ, so ist die Stromrichtung in allen drei Fällen die umgekehrte.

Bezüglich des Lösungsdrucks liegen die Verhältnisse bei den Elektroden aus platinierten Platin in Verbindung mit einem Nichtmetall weniger einfach als bei den umkehrbaren Elektroden aus kompaktem Metall, insofern feststeht, dass der Lösungsdruck sich mit der Konzentration des Stoffs," der ihn hervorbringt, ändert. Die Konzentration eines Metalls ist eine kaum veränderliche Grösse, da sie durch eine physikalische Konstante, das spezifische Gewicht, bestimmt wird, während

dagegen Wasserstoff, Sauerstoff und die Halogene in den verschiedensten Konzentrationen bestehen können. Tatsächlich ändert sich, wie Helmholtz nachgewiesen hat, die elektromotorische Kraft des Knallgaselements mit dem Druck: sie nimmt mit steigendem Druck zu. Auf dem schon oft angewendeten Wege kann man die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und damit des Lösungsdrucks vom Gasdruck berechnen. Angenommen sei ein Element mit zwei Wasserstoffelektroden und der Wasserstoff besitze über der einen Elektrode den Druck p_1, über der andern den Druck p_2. Bei der Schliessung des Elements wird Wasserstoff unter dem höheren Druck p_1 verbraucht und unter dem niedrigeren p_2 entwickelt. Wenn, wie vorausgesetzt wird, das Element umkehrbar arbeitet, so ist die bei diesem Vorgange zu gewinnende Arbeit für ein Grammmolekül übergeführten Wasserstoffs $RT \ln \frac{p_1}{p_2}$. Die gewonnene elektrische Arbeit beträgt für ein Grammäquivalent πF, also für das Grammmolekül, da das Wasserstoffmolekül aus 2 einwertigen Atomen besteht, $2\pi F$, woraus folgt:

$$1. \quad \pi = \frac{RT \ln \frac{p_1}{p_2}}{2F}.$$

Sind die Lösungsdrucke P_1 und P_2, so ist ferner (vgl. Gleichung (36a) S. 159).

$$2. \quad \pi = \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Durch Kombination von 1. und 2. folgt:

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{p_2} = \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$(44) \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1^2}{P_2^2}.$$

Die Potentialdifferenz 0 herrscht an einer Wasserstoffelektrode, wenn der osmotische Druck p_h der Wasserstoffionen gleich

dem Lösungsdruck des Wasserstoffs P ist. Da nun der Gasdruck sich ändert, wie die Quadrate von P, so müssen auch die Quadrate von p_h sich wie der Gasdruck ändern, wenn die Potentialdifferenz bei Veränderung des Gasdrucks Null bleiben soll. Dasselbe verlangt das Massenwirkungsgesetz, nach welchem das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Stoffs, hier der Gasmoleküle H_2, und dem Produkt der Konzentrationen seiner Dissoziationsprodukte, hier der Wasserstoffionen, beim Dissoziationsgleichgewicht konstant ist. H_2 zerfällt in $H^{\cdot} + H^{\cdot}$, und es muss für den Fall des Gleichgewichts

$$\frac{C_{H_2}}{C_{H^{\cdot}} \cdot C_{H^{\cdot}}} = \text{konst.} \tag{45}$$

sein. C_{H_2} ist proportional mit dem Gasdruck p und $C_{H^{\cdot}}$ mit dem osmotischen Druck p_h, so dass

$$\frac{p}{p_h^2} = \text{konst.}, \tag{46}$$

was gleichfalls bedeutet, dass einer einfachen Änderung des osmotischen Drucks eine quadratische Änderung des Gasdrucks entsprechen muss, wenn das Gleichgewicht nicht gestört werden soll.

Die Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe. Der Lösungsdruck des Wasserstoffs in Tabelle XVI (S. 183) bezieht sich auf Wasserstoff von Atmosphärendruck, ebenso die Potentialdifferenz zwischen Wasserstoff und einer Lösung, die in Bezug auf Wasserstoffionen normal ist (Tabelle XV S. 182. In dieser Tabelle, die als die absolute Spannungsreihe der Metalle bezeichnet werden kann, steht der Wasserstoff zwischen Blei und Kupfer. Er ist, im Sinne der alten Ausdrucksweise von Berzelius, positiver als Kupfer, Quecksilber, Silber (und die übrigen Edelmetalle), negativer als die übrigen Metalle der Tabelle. Dementsprechend verdrängt der Wasserstoff, so wie er bei Atmosphärendruck von fein verteiltem Platin absorbiert ist, Kupfer und die edleren Metalle aus ihren Lösungen, während er selbst bei genügender Konzentration durch die weniger edlen Metalle, vom Blei bis zum Magnesium aufwärts,

in Freiheit gesetzt wird. Die Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe hängt natürlich von dem Druck ab, unter dem das Gas steht, aber in einer Weise, dass erst ganz ungeheure Verdichtungen oder Verdünnungen seinen Platz unter den Metallen verschieben würden. Am nächsten steht ihm das Blei, dessen Lösungsdruck rund 10^2mal grösser ist als der des Wasserstoffs. Da die Gasdrucke nach (44) im quadratischen Verhältnis der Lösungsdrucke wachsen, so würde der Wasserstoff erst bei einem Druck über 10^4 Atmosphären den Platz mit dem Blei tauschen, ein Fall, der sich experimentell nicht verwirklichen lässt, da wir keine Gefässe besitzen, die derartigen Drucken gewachsen sind.

Aus demselben Grunde kann man nicht erwarten, Wasserstoffkonzentrationsketten von erheblicher elektromotorischer Kraft praktisch herzustellen. Nach Gleichung 1 (S. 188) ist die Spannung bei einem Verhältnis der Drucke von 1 : 100 und Zimmertemperatur

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln 100 = \frac{0{,}000198 \cdot 290}{2} \cdot \log 100 = 0{,}058 \text{ Volt.}$$

Einem Verhältnis der Drucke von 1 : 1000 würde erst eine Spannung von $\frac{0{,}000198}{2} \cdot 290 \log 1000 = 0{,}081$ Volt entsprechen. Czepinsky[1]) hat versucht, Druckunterschiede von dieser Grössenordnung durch Verdünnung des Gases an der einen Elektrode mittels eines indifferenten Gases herzustellen, doch war der Erfolg nicht ganz befriedigend, vielleicht weil Spuren von anderen elektromotorisch wirksamen Gasen nicht zu entfernen waren.

Von Nernst ist die Wasserstoffelektrode: platiniertes Platin in normaler Schwefelsäure mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigt als Normalelektrode vorgeschlagen worden. Kombiniert man sie mit irgend einem Metall in der Normallösung eines seiner Salze zu einem Element $H_2 \,|\, nH_2SO_4 \,|\, nMX \,|\, M$,

1) Zeitsch. f. anorg. Chem. 30, 13—16. 1902.

so fliesst der Strom vom Metall M durch die Lösungen zum Wasserstoff, wenn M in der Spannungsreihe vor dem Wasserstoff steht, und es wird Wasserstoff entwickelt; im andern Fall hat der Strom die entgegengesetzte Richtung und Metall wird niedergeschlagen. Solange Unsicherheit über den absoluten Wert der Potentialsprünge zwischen Metallen und Elektrolyten besteht, setzt Nernst den Potentialsprung an der Wasserstoff-Normalelektrode gleich Null und kennzeichnet die Potentialdifferenz anderer Elektroden nur durch die elektromotorische Kraft der aus ihnen und der Wasserstoffelektrode gebildeten Elemente. Es bezeichne π_H den Potentialsprung an der Wasserstoffelektrode, π_X denjenigen an der mit ihr zu vergleichenden Elektrode X und π die Potentialdifferenz zwischen X und der Wasserstoffelektrode. π ist das Maass für die elektrische Arbeit, die bei der Schliessung des Elements gewonnen wird; diese Arbeit kann selbstverständlich nicht kleiner als Null sein, weshalb π immer gleich oder grösser als Null, aber jedenfalls positiv ist. Nach der Definition des Potentialsprungs an einer Elektrode misst π_H die Arbeit, die gewonnen wird, wenn der positive Strom aus der Wasserstoffelektrode in die Lösung tritt, π_X dagegen bedeutet etwas Verschiedenes, je nachdem die Elektrode X Kationen oder Anionen liefert. Im ersten Fall ist π_X ein Maass für die Arbeit, die gewonnen wird, wenn der positive Strom aus der Elektrode X in die Lösung tritt. Dann ist durch die Richtung des Stromes in dem Element das Verhältnis der Grössen von π_H und π_X bestimmt: fliesst er vom Wasserstoff durch die Lösung nach X, so ist $\pi_H > \pi_X$, fliesst er umgekehrt, so ist $\pi_H > \pi_H$. Im ersten Fall ist $\pi_H - \pi_X$, im zweiten $\pi_X - \pi_H$ das Maass für die gewonnene elektrische Arbeit, also

$$1.\quad \pi_H - \pi_X = \pi \text{ und } \pi_X = \pi_H - \pi,$$
$$2.\quad \pi_X - \pi_H = \pi \text{ und } \pi_X = \pi_H + \pi.$$

Liefert die Elektrode X Anionen, so misst π_X die Arbeit, die gewonnen wird, wenn der positive Strom aus der Lösung

in die Elektrode X tritt. Fliesst er also in dem Element vom Wasserstoff durch die Lösung nach X, so wird die gewonnene elektrische Arbeit durch $\pi_X + \pi_H$ gemessen, fliesst er umgekehrt, so ist das Maass für die gewonnene Arbeit $-\pi_X - \pi_H$, also

$$3. \quad \pi_X + \pi_H = \pi \text{ und } \pi_X = -\pi_H + \pi,$$

$$4. \quad -\pi_X - \pi_H = \pi \text{ und } \pi_X = -\pi_H - \pi.$$

Nun setzt Nernst willkürlich $\pi_H = 0$, so dass π_X für metallische Elektroden einfach gleich $\pm\pi$ wird, nämlich $+\pi$, wenn der Strom die Richtung hat, dass Wasserstoff entwickelt, und $-\pi$, wenn Wasserstoff verbraucht wird. Positive Werte von π_X bilden dann direkt ein Maass für die Kraft, mit der ein Metall Wasserstoff entwickelt, und negative für die Kraft, mit der es durch Wasserstoff aus einer Lösung gefällt wird. Es ergibt sich[1]) folgende Reihe:

Tabelle XVIII.

Potentialdifferenzen gegen die Wasserstoffelektrode. (Elektrolytische Potentiale nach Wilsmore.)

K	(3,20)	H ± 0,0	Co	0,232
Na	(2,82)		Ni	0,228
Ba	(2,82)		Sn	0,192
Sr	(2,77)		Pb	0,148
Ca	(2,56)		Cu	— 0,329
Mg	(2,54)		As	< — 0,293
„	1,491?		Bi	< — 0,391
Al	1,276?		Sb	< — 0,466
Mn	1,075		Hg	— 0,750
Zn	0,770		Ag	— 0,771
Cd	0,420		Pd	< — 0,789
Fe	0,340		Pt	< — 0,863
Tl	0,322		Au	< — 1,079.

1) Zeitsch. f. physik. Chem. XXX, 318 (1900). Die eingeklammerten Zahlen sind nach der Thomsonschen Regel aus den Bildungswärmen der Chloride, indem 1,417 Volt für das Potential des Chlors abgezogen wurden, berechnet. Die mit Fragezeichen versehenen Werte für Mg und Al, die auffallend niedrig erscheinen, wurden mittels Kalomelelektrode bestimmt.

Eine bequeme Form der Wasserstoffelektrode, die von Dolezalek stammt[1]), ist in Fig. 42 wiedergegeben. *Pt* ist ein zylindrisches Blech von platiniertem Platin, dem der Strom durch einen in das Rohr *R* eingeschmolzenen Draht zugeführt wird. Um die Sättigung der Elektrode mit Wasserstoff zu erhalten, wird ein dauernder Wasserstoffstrom durch R_1 eingeleitet, der durch R_2 entweicht. Ein drittes heberförmiges Rohr mit Hahn *H* wird in die zweite Lösung getaucht, in der sich die zu prüfende Elektrode befindet.

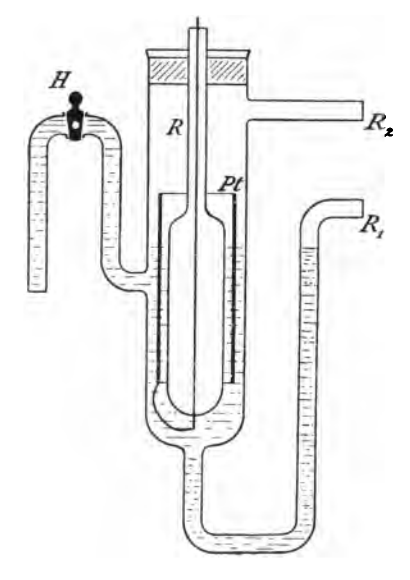


Fig. 42.

Bei der Verwertung der Messungen ist immer auf einen etwaigen Potentialsprung an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten Rücksicht zu nehmen. In der Schwefelsäure ist der Unterschied der Überführungszahlen von Kation und Anion sehr bedeutend, in den Salzen dagegen nähert sich diese Differenz meistens der Null, was die Entstehung von Potentialdifferenzen zwischen Schwefelsäure- und Salzlösungen begünstigt (vgl. S. 160). Um dies zu umgehen, setzt Nernst beiden Lösungen einen grossen Überschuss eines indifferenten Elektrolyten zu (sogenannter Nernstscher Kunstgriff). Wenn dann ein Strom durch den Flüssigkeitskontakt geht, so wird die positive Elektrizität, trotz der grösseren Beweglichkeit des Wasserstoffions, im wesentlichen von den Kationen des indifferenten Elek-

1) Zeitsch. f. Elektrochemie V, 537 (1899).

trolyten transportiert, die in weit grösserer Konzentration als die Wasserstoffionen vorhanden sind, und da jene Kationen in beiden Lösungen denselben osmotischen Druck besitzen, so ist zu verstehen, dass die vorher vorhandene Potentialdifferenz auf einen kleinen Bruchteil herabgedrückt wird.

Die Knallgaskette. Von grossem theoretischen Interesse ist das schon erwähnte Wasserstoff-Sauerstoff-Element. Es besitzt nach den neuesten Messungen[1]) von Bose, Wilsmore und Czepinski eine elektromotorische Kraft von 1,12 Volt, wenn der Druck der Gase gleich einer Atmosphäre und die Konzentration der Schwefelsäure normal ist. Der Strom fliesst in der Säure vom Wasserstoff zum Sauerstoff, es gilt also Formel 3 (S. 192). Der Potentialsprung an der Sauerstoffelektrode ist danach

$$\pi_O = -\pi_H + 1{,}12 \text{ Volt.}$$

Setzt man nach Ostwald $\pi_H = -0{,}25$, so wird $\pi_O = 1{,}37$ Volt; nach der Bezeichnungsweise von Nernst ergibt sich $\pi_O = +1{,}12$ Volt.

Durch Verminderung des Gasdrucks kann man die Lösungstension der Gase der Theorie nach beliebig verringern, wodurch die Summe $\pi_O + \pi_H$ einen immer kleineren Wert annehmen und schliesslich negativ werden muss; dann hat umgekehrt der Ausdruck $-(\pi_O + \pi_H)$, der die Arbeit angibt, die gewonnen werden kann, wenn der Strom in der Lösung vom Sauerstoff zum Wasserstoff fliesst, einen positiven Wert. Es lässt sich berechnen, dass der Wechsel der Stromrichtung eintritt, wenn Wasserstoff und Sauerstoff über den Elektroden einen Druck von ungefähr $4 \cdot 10^{-24}$ Atmosphären besitzen. Sinkt der Druck noch tiefer, so arbeitet das Element unter Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff; es wird also Wasser in seine Bestandteile zerlegt und dabei noch äussere Arbeit in Form elektrischer Energie gewonnen.

---

1) Bose, Zeitsch. f. physik. Chem. 34, 751. Wilsmore, ibid. 30, 331 (1900). Czepinski, Zeitsch. f. anorg. Chem. 30, 6 (1902).

Von der Konzentration der Säure, wenn diese nur überhaupt verdünnt ist, hängt die elektromotorische Kraft des Knallgaselementes nicht ab. Nach der Nernstschen Formel (Gleichung (39), S. 157) ist $\pi_O = \frac{0{,}000198}{2} T \log \frac{P_O}{p_O}$, $\pi_H = 0{,}000198\, T \log \frac{P_H}{p_H}$, wenn P_O und P_H die Lösungsdrucke von Sauerstoff und Wasserstoff, p_O und p_H die osmotischen Drucke der Sauerstoff- bezw. Wasserstoffionen bezeichnen. Die elektromotorische Kraft des Elements ist daher

$$\pi = 0{,}000198\, T \left(\tfrac{1}{2} \log \frac{P_O}{p_O} + \log \frac{P_H}{p_H}\right)$$

$$= 0{,}000198\, T (\tfrac{1}{2} \log P_O + \log P_H - \log p_H \sqrt{p_O}.$$

Das Glied in diesem Ausdruck, das durch die Konzentration der Lösung beeinflusst werden könnte, ist $\log p_H \sqrt{p_O}$. In der Tat ändert sich p_H ungefähr proportional mit der Konzentration der Säure, aber nach dem Massenwirkungsgesetz ändert sich gleichzeitig p_O nach der entgegengesetzten Richtung. Da Wasserstoff- und Sauerstoffionen die Produkte der (elektrolytischen) Dissoziation von Wasser sind, so gilt für das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffionen einerseits und undissoziiertem Wasser andererseits die Bedingung

$$\frac{C_H^2 \cdot C_O}{C_{H_2O}} = \text{konst.},$$

wenn C_H, C_O und C_{H_2O} die Konzentrationen der Wasserstoffionen, der Sauerstoffionen und der Wassermoleküle bedeuten. C_{H_2O} kann für Lösungen, die schwächer als normal sind, nahezu als konstant angesehen werden[1]), daher ist auch das Produkt $C_H^2 \cdot C_O$ und gleichzeitig $\sqrt{C_H^2 \cdot C_O}$ oder $C_H \sqrt{C_O}$ so gut wie konstant. Da nun die osmotischen Drucke in verdünnten

1) Reines Wasser enthält bei 18° 0,998 g, normale Schwefelsäure 0,982 g H_2O im cm^3, wovon unter allen Umständen nur ein unmessbar kleiner Teil dissoziiert ist.

Lösungen den Konzentrationen proportional sind, so ist endlich auch das Produkt $p_H \sqrt{p_O}$ fast konstant, mit andern Worten: durch Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration wird die elektrolytische Dissoziation des Wassers und damit die Sauerstoffionenkonzentration soweit zurückgedrängt, dass der Wert von log $p_H \sqrt{p_O}$ keine merkliche Änderung erfährt.

Bei dieser Ableitung ist eine Dissoziation des Wassers in $2H^{\cdot}$ und $1O''$ angenommen worden; das Ergebnis würde dasselbe bleiben, wenn die Produkte der Dissoziation etwa $H^{\cdot}$ und OH' wären.

Eine zweite Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz ist die, dass die elektromotorische Kraft des Knallgaselementes sich nicht ändert, wenn die verdünnte Säure durch die verdünnte Lösung eines Alkalis, z. B. Kaliumhydroxyd ersetzt wird. Durch Zusatz eines Alkalis zu reinem Wasser wird nämlich die Zahl der Hydroxylionen vermehrt, also die Dissoziation des Wassers und damit die Konzentration der Wasserstoffionen in demselben Maasse vermindert.

Die Alkali-Säure-Kette. Trennt man eine Säure- und eine Alkalilösung durch ein poröses Diaphragma und taucht platinierte Platinbleche in beide Flüssigkeiten, so hat man, wie Becquerel zuerst gefunden hat, ein galvanisches Element, dessen positiver Pol die von der Säure umgebene Elektrode ist. Ostwald hat gezeigt, dass diese Kombination nichts anderes als eine Gaskette, und zwar eine Konzentrationskette ist. Auf den Platinelektroden ist eine gewisse Menge Sauerstoff absorbiert, und die beiden Lösungen enthalten Hydroxylionen in verschiedener Konzentration. Die elektromotorische Kraft treibt Sauerstoff da in Lösung, wo die Hydroxylkonzentration am geringsten ist, deshalb verschwindet Sauerstoffgas an der Säureelektrode und wird an der Alkalielektrode entwickelt. Gleichzeitig wandern Kationen des Alkalis in die Säure, und Anionen der Säure in das Alkali, was einem Neutralisationsvorgange gleichkommt. Wenn beide Elektroden unter demselben Druck mit Sauerstoff gleichmässig (was sehr schwierig

zu erreichen ist) gesättigt sind, so sind die Lösungsdrucke gleich und die elektromotorische Kraft hängt nur von dem Verhältnis der beiden Hydroxylkonzentrationen p und p_1 ab (von dem Potentialsprung zwischen den Lösungen abgesehen, vgl. Gleichung (34), S. 143). Es ist also

$$\pi = 0{,}000198\, T \log \frac{p}{p_1}.$$

Ist π durch den Versuch gefunden, so kennt man das Verhältnis von p zu p_1, und da die Hydroxylkonzentration p in der Alkalilösung aus der Konzentration und dem Dissoziationsgrad des Alkalis bekannt ist, so lässt sich p_1, die Hydroxylkonzentration in der Säurelösung, berechnen. Da ferner die Wasserstoffionenkonzentration in der Säure ebenfalls feststeht, so ist schliesslich für diese das Produkt Hydroxyl- $\times$ Wasserstoffionenkonzentration $C_{OH'} \cdot C_{H^\cdot}$ berechenbar. Dies Produkt besitzt aber nach dem, was S. 195 über die elektrolytische Dissoziation des Wassers gesagt worden ist, für eine verdünnte Lösung denselben Wert wie für reines Wasser, d. h. man kennt nun das Produkt der Hydroxyl- und der Wasserstoffionenkonzentration in reinem Wasser. Und da die beiden Faktoren $C_{OH'}$ und $C_{H^\cdot}$ untereinander gleich sind — denn Wasser zerfällt in gleichviel Hydroxyl- und Wasserstoffionen —, so stellt die Quadratwurzel aus dem Produkt $C_{OH'} \cdot C_{H^\cdot}$ die Konzentration sowohl der Wasserstoff- wie der Hydroxylionen in reinem Wasser dar.

Die Stromrichtung und die elektromotorische Kraft des Elements wird nicht geändert, wenn die Elektroden statt mit Sauerstoff mit Wasserstoff beladen werden. Dann treibt die elektromotorische Kraft die Wasserstoffionen dort aus der Lösung, wo sie in grösserer Konzentration vorhanden sind, also an der Säureelektrode, was für die Stromrichtung dasselbe bedeutet, als wenn an derselben Stelle Hydroxylionen aus der Elektrode in Lösung gingen. Es wird deshalb Wasserstoff in der Alkalilösung verbraucht, aus der Säurelösung entwickelt.

Ferner ist in beiden Lösungen das Produkt von Hydroxyl- und Wasserstoffionenkonzentration gleich

$$C_{H^{\cdot}} \times C_{OH'} = C_{H_1^{\cdot}} \times C_{OH_1'},$$

woraus folgt

$$\frac{C_{H^{\cdot}}}{C_{H_1^{\cdot}}} = \frac{C_{OH_1'}}{C_{OH'}}.$$

Die Quotienten, die in beiden Fällen die Grösse der elektromotorischen Kraft bestimmen, sind also gleich. Auf dem angedeuteten Wege ist gefunden worden, dass reines Wasser $0{,}8 \cdot 10^{-7}$fach normal in Bezug auf Wasserstoff- (und Hydroxyl)-ionen ist. 1 g Wasserstoffionen und 17 g Hydroxylionen sind danach in $\frac{1}{0{,}8 \cdot 10^{-7}} = 1{,}25 \cdot 10^{7}$ Litern Wasser enthalten und 1 g Wasser in $\frac{1{,}25 \cdot 10^{-7}}{18} = 694\,000$ Litern ist dissoziiert, eine Zahl, die mit der von Kohlrausch aus der Leitfähigkeit berechneten (S. 96) sehr genau übereinstimmt.

Oxydations- und Reduktionsketten. Die Nernstsche Deutung des Potentialsprungs zwischen Elektrode und Elektrolyt ist von Ostwald und seinen Schülern, unter denen an erster Stelle Le Blanc zu nennen ist, noch weiter verallgemeinert worden. An der Stelle, wo der (positive) Strom aus einer Elektrode in den Elektrolyten tritt, das heisst an der Anode einer galvanischen Kombination, muss dem Elektrolyten positive Elektrizität zugeführt werden. Diese positive Elektrizität wird, wie bisher meistens vorausgesetzt wurde, entweder von einer entsprechenden Menge sich neu bildender Kationen aufgenommen, deren positive Ladung sie dann darstellt, oder sie neutralisiert sich mit der negativen Elektrizität einer gleichen Menge Anionen, deren Substanz dadurch in unelektrischem Zustande frei wird. Der erste Fall liegt vor im arbeitenden Daniellelement an der Zinkelektrode: der positive Strom tritt aus dem Zink in die Zinksulfatlösung, und für je 96540 Coulombs, die eintreten, werden 32,7 g Zink (gleich einem Grammäquivalent) in 32,7 g Zinkionen umgewandelt, die

jene 96540 positive Coulombs als Ladung erhalten. Den zweiten Fall vertritt z. B. ein Chlor-Wasserstoffelement, wenn (was ja theoretisch möglich ist) die Chlorkonzentration in der Chlorelektrode so gering gemacht wird, dass der positive Strom aus dieser in die Lösung fliesst. Je 96540 positive Coulombs, die in die Lösung eintreten, neutralisieren dann 96540 negative Coulombs, mit denen 35,45 g Chlorionen geladen waren, und machen aus diesen 35,45 g elementares, unelektrisches Chlor frei, das von der Elektrode absorbiert und unter Umständen als Gas entwickelt wird. Ganz analog ist der Vorgang, der sich an der Kathode abspielt: hier muss positive Elektrizität den Elektrolyten verlassen. Dies wird dadurch möglich, dass entweder Kationen ihre Ladungen an die Elektrode abgeben, wobei ihre Substanz unelektrisch ausfällt, oder dass sich aus dem elektrisch neutralen Material der Elektrode neue Anionen bilden, die sich negativ laden, indem sie positive Elektrizität abgeben.[1]) Das eine findet am Kupferpol des Daniellelements statt, das andere unter normalen Verhältnissen am Chlorpol des Chlorwasserstoff-Elements. In allen Kombinationen, die bisher betrachtet worden sind, werden daher an der Anode Kationen neugebildet oder Anionen vernichtet, an der Kathode Kationen vernichtet oder Anionen neugebildet. Indessen liegt noch ein anderer Weg vor, einem Elektrolyten elektrische Ladungen mitzuteilen oder zu entziehen. Es gibt Ionen, deren Wertigkeit sich ändern kann, und die deshalb nach dem ersten Faradayschen Gesetz (S. 30) je nach ihrer Wertigkeit mit grösseren oder kleineren Elektrizitätsmengen, d. h. mit einer verschiedenen Anzahl von Elektronen, verbunden sein können. Ein solches Ion ist z. B. das des Eisens, das Ferroionen $Fe^{\cdot\cdot}$ und Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ liefert. Der Übergang eines Ferroions in ein Ferriion ersetzt offenbar die Neubildung eines einwertigen Kations, und der umgekehrte Übergang die Vernichtung eines solchen.

1) Bekanntlich verhalten sich elektrisch neutrale Körper so, als ob sie gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität enthielten.

Ostwald machte nun darauf aufmerksam, dass in jedem Fall der Vorgang an der Anode als eine Oxydation, der Vorgang an der Kathode als eine Reduktion aufzufassen sei. Im folgenden soll dies an einigen Beispielen, die alle möglichen Variationen des chemischen Vorgangs an einer Elektrode umfassen, näher erläutert werden.

I. Anoden beim Durchgang von zwei Elektronen.
Oxydation.

Die Substanz	Zn	2 Br'	2 Fe··
geht über in	Zn··	Br_2	2 Fe···

II. Kathoden beim Durchgang von zwei Elektronen.
Reduktion.

Die Substanz	Cu··	Cl_2	Mn····
geht über in	Cu	2 Cl'	Mn··

Wenn ein Vorgang wie unter I. und ein solcher wie unter II. gleichzeitig und am selben Orte stattfinden, so spricht der Chemiker von einem Oxydations- und Reduktionsprozess. Die Stoffe unter I. werden dabei oxydiert und bilden das Reduktionsmittel, die unter II. werden reduziert und sind das Oxydationsmittel. Z. B. entspricht dem Vorgang im Daniellelement die chemische Gleichung $Zn + Cu^{\cdot\cdot} SO_4'' = Cu + Zn^{\cdot\cdot} SO_4''$: metallisches Zink reduciert Kupfer aus Kupfersulfatlösung, indem es selbst zu Zinksulfat oxydiert wird. Das SO_4-Ion, das ja nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation im freien Zustande existiert, spielt bei der Reaktion gar keine Rolle und könnte ebensogut aus der Gleichung wegbleiben. Diese zeigt dann nichts anderes an als die Summierung der Vorgänge $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu$, die im Daniellelement auch gleichzeitig, aber örtlich getrennt stattfinden. Die Verdrängung von Brom aus Bromkaliumlösung durch Chlor ist gleichfalls ein kombinierter Oxydations- und Reduktionsprozess. In der Gleichung $Cl_2 + 2 K^{\cdot} Br' = Br_2 + 2 K^{\cdot} Cl'$ ist wesentlich nur die Ionisierung

von Chlor und die Entionisierung von Brom, wie sie galvanisch in dem Element

$$\text{Platin} \mid KBr \mid KCl \mid Cl_2 \text{ Platin},$$

in welchem der Strom vom Bromkalium zum Chlorkalium fliesst, stattfindet. Hier sind Bromionen das Reduktions- und Chlor das Oxydationsmittel. Ein Prozess, bei welchem Oxydation und Reduktion durch Änderung der Valenz zum Ausdruck kommt, ist die Einwirkung von Ferrosulfatlösung und verdünnter Schwefelsäure auf Braunstein. Man kann diesem eine gewisse minimale Löslichkeit zuschreiben und annehmen, dass sich beim Auflösen vierwertige Manganionen bilden nach der Gleichung

$$MnO_2 + 2H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' = M^{\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4'')_2 + 2H_2O.$$

Das Sulfat des vierwertigen Mangans reagiert dann mit Ferrosulfat wie folgt

$$\overset{IV}{Mn}{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4'') + 2\overset{II}{Fe}{}^{\cdot\cdot}SO_4'' = \overset{II}{Mn}{}^{\cdot\cdot}SO_4 + \overset{III}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})_2}(SO_4'')_3.$$

Da die SO_4-Ionen wieder nur nebensächliche Bedeutung haben, so bleiben als das Kennzeichnende der Reaktion nur der Valenzwechsel und die damit verbundenen Ladungsänderungen übrig, die durch die Gleichung

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

wiedergegeben werden können. Dieser Vorgang, der dem Chemiker als Oxydation von Ferrosulfat durch Braunstein oder als Reduktion von Braunstein durch Ferrosulfat geläufig ist, findet auch in einer galvanischen Kombination statt, wenn Braunstein in Schwefelsäure die Kathode und Platin in Ferrosulfat die Anode bildet.

Der Potentialsprung an den früher betrachteten umkehrbaren Elektroden ist nach Nernst dem Logarithmus des Quotienten aus Lösungsdruck des wirksamen Stoffes und osmotischem Druck seiner Ionen proportional. Wenn Ionen die Valenz wechseln, so kann man natürlich nicht mehr von Lösungsdruck sprechen, da die Ionen sowohl vor wie nach dem Wechsel in Lösung sind. Doch kann man der Substanz in

diesem Fall eine bestimmte Tendenz, von dem einen in den andern Wertigkeitsgrad überzugehen, zuschreiben, und aus Analogiegründen annehmen, dass diese Tendenz, der „Umwandlungsdruck“, ausser von der Natur des Stoffs von dem Verhältnis der Konzentration der beiden Ionenarten abhängig sei. Z. B. wird zwischen gleichzeitig gelösten Ferro- und Ferriionen nur bei einem ganz bestimmten Verhältnis der Konzentrationen Gleichgewicht bestehen. Vergrösserung der Konzentration der Ferriionen stört das Gleichgewicht in dem Sinne, dass jetzt die Tendenz der Ferriionen überwiegt, in Ferroionen überzugehen, also positive Elektrizität an eine vorhandene Elektrode abzugeben; umgekehrt begünstigt Vermehrung der Ferroionen einen Strom aus der Elektrode in die Lösung.

Die Probe auf die Nernstsche Formel ist unter anderm mit Ketten gemacht worden, die Ferro- und Ferricyankalium an den Platinelektroden in einem verschiedenen Verhältnis der Konzentration enthielten. Hier betrifft der Valenzwechsel das Anion $Fe(CN)_6$, das sowohl mit drei als mit vier Elektronen verbunden auftreten kann. Die gemessenen elektromotorischen Kräfte stimmen recht gut mit den berechneten überein:

gefunden	berechnet
0,113 Volt	0,103 Volt
0,061 „	0,058 „
0,033 „	0,031 „
0,028 „	0,024 „

Schon früher hatte man alle Reduktions- und Oxydationsmittel nach den Potentialsprüngen ihrer Lösungen gegen platiniertes Platin in eine Reihe geordnet. Sie beginnt mit den stärksten Reduktionsmitteln, die durch Aufnahme von positiven Ladungen die Elektrode negativ zu laden suchen und schliesst mit den stärksten Oxydationsmitteln, die das entgegengesetzte Bestreben haben. Bei der Ermittelung der Zahlen ist allerdings nicht Vorsorge getroffen worden, die Konzentration der Umwandlungsprodukte bestimmt zu regeln, was die absoluten Werte und wohl auch die Aufeinanderfolge in der Reihe hier und da geändert haben würde. Im folgenden ist die Potential-

differenz des Platins gegen Kaliumpermanganat gleich Null gesetzt. Die Ziffern bedeuten die elektromotorische Kraft einer Kette Platin in Permanganat — Platin in dem entsprechenden zweiten Stoff, und zwar geht der Strom in den Lösungen von diesem zweiten Stoff zum Permanganat.

Tabelle XIX.

Stannochlorid in Kalilauge	2,06	Jod-Jodkalium	0,88
Schwefelnatrium	1,85	Ferricyankalium	0,78
Wasserstoff in Salzsäure	1,51	Kaliumbichromat	0,70
Ferrocyankalium i. Kalilauge	1,29	Kaliumnitrat	0,63
Jod in Kalilauge	1,27	Chlor in Kalilange	0,58
Stannochlorid in Salzsäure	1,27	Ferrichlorid	0,53
Kaliumarsenit	1,26	Salpetersäure	0,51
Natriumthiosulfat	1,19	Überchlorsäure	0,50
Natriumsulfit	1,18	Brom in Kalilauge	0,45
Natriumphosphit	1,17	Bichromsäure	0,37
Ferrocyankalium	1,17	Chlorsäure	0,35
Ferrosulfat	1,13	Brom-Bromkalium	0,34
Natriumhydrosulfit	1,10	Mangandioxyd i. Chlorkalium	0,14
Schweflige Säure	1,05	Chlor in Chlorkalium	0,10
Ferrosulfat i. Schwefelsäure	0,97	Kaliumpermanganat	0,00

Da in einem galvanischen Element, wenn es Strom liefert, immer an der einen Elektrode eine Oxydation, an der andern eine Reduktion stattfindet, so ist die Aufgabe beim Aufbau eines Elements, an der ersten Elektrode ein Reduktions-, an der zweiten ein Oxydationsmittel in ausreichender Menge vorrätig zu halten. Das gewöhnliche Reduktionsmittel ist das Zink; als Oxydationsmittel können, wie im Daniellelement das Kupfersulfat und in den Normalelementen die Merkurosalze, Metallsalzlösungen dienen. Wenn, wie in der Kette $Zn|H_2SO_4|Cu$, ein eigentliches Oxydationsmittel nicht vorhanden ist, so ist die Folge der Reduktion an der Kathode (in diesem Fall am Kupfer) die Entwicklung von Wasserstoff. Aus Gründen, die im folgenden Kapitel eingehend erläutert werden sollen, ist aber ein Wasserstoff entwickelndes Element sehr wenig brauchbar, und die Anwendung von Oxydationsmitteln an der Kathode ist deshalb unerlässlich.

Die Elemente von Grove und Bunsen. In dem Element von Grove war Zink das Reduktions-, konzentrierte Salpetersäure das Oxydationsmittel; das Zink befand sich in verdünnter Schwefelsäure, die von der Salpetersäure durch eine Tonzelle getrennt war. Als Kathode diente Platin. Der Vorgang an der Anode ist wie im Daniellelement der, dass Zink durch Aufnahme von zwei positiven Ladungseinheiten für jedes Atom in Zinkionen übergeführt wird. Weniger einfach stellt sich die gleichzeitige Abgabe von zwei positiven Ladungen an die Kathode dar. Am Platin entweichen Stickstoffoxyd NO und Stickstoffdioxyd NO_2, neben Wasser bekanntlich die Zersetzungsprodukte von salpetriger Säure HNO_2, so dass ein Zerfall der Salpetersäure zunächst nach der Gleichung

$$H^{\cdot}NO_3{}' = H^{\cdot}NO_2{}' + O$$

anzunehmen ist. Die Entziehung von positiver Elektrizität kann die Wasserstoffionen nicht betreffen, da ja sonst Wasserstoff frei werden müsste, wohl aber den Sauerstoff, der dadurch negativ geladen wird und in Sauerstoffionen übergeht. Die Abgabe von zwei positiven Ladungen bewirkt also die Umwandlung von $H^{\cdot}NO_3{}'$ in $H^{\cdot}NO_2{}' + O''$ und der chemische Vorgang im Groveelement lässt sich symbolisch folgendermassen wiedergeben:

$$Zn \,|\, H_2SO_4 \,|\, HNO_3 \,|\, Pt = \left| \begin{array}{c} Zn^{\cdot\cdot} \\ H_2{}^{\cdot\cdot}SO_4{}'' \end{array} \right| \begin{array}{c} O'' \\ H^{\cdot}NO_2{}' \end{array} \left| Pt. \right.$$

Salpetrige Säure ist nicht existenzfähig und zerfällt nach der Gleichung:

$$2\,H^{\cdot}NO_2{}' = H_2{}^{\cdot\cdot}O'' + NO + NO_2.$$

Wir haben nun (ausser Wasser) im Anodenraum Zinkionen und Schwefelsäure, im Kathodenraum Sauerstoffionen und die noch unzersetzte Salpetersäure:

$$\begin{array}{c|c} Zn^{\cdot\cdot} & O'' \\ H_2{}^{\cdot\cdot}SO_4{}'' & H^{\cdot}NO_3{}' \end{array}$$

und das elektrische Gleichgewicht muss durch Ionenwanderung wiederhergestellt werden, indem z. B. ein Wasserstoffion von

der Schwefelsäure zur Salpetersäure und ein NO_3-Ion umgekehrt wandert:

$$\begin{array}{c|c} Zn^{\cdot\cdot} & O'' \\ H^{\cdot}SO_4''NO_3' & H^{\cdot}H^{\cdot} \end{array}$$

In Wirklichkeit wandern, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs etwa fünfmal grösser als die des NO_3-Ions ist, 0,33 NO_3- auf 1,67 Wasserstoffionen, so dass auf der linken Seite eine viel stärkere Abnahme der Wasserstoff- und eine viel geringere Zunahme der NO_3-Ionen stattfindet. Der Erfolg ist daher fast derselbe, als wenn das Zink in der Schwefelsäure gelöst und der dabei entwickelte Wasserstoff durch die Salpetersäure zu Wasser oxydiert worden wäre.

Das Platin des Groveelements wurde von Bunsen durch die billige Kohle ersetzt. Um die äusserst lästige Entwicklung von Stickoxyden zu vermeiden, benutzte Bunsen später Chromsäure an Stelle von Salpetersäure. Aus dieser Konstruktion entwickelte sich das Chromsäuretauchelement, das noch heute ausgedehnte Anwendung findet. Die Elektroden sind auch hier amalgamiertes Zink und Kohle, der Elektrolyt eine Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat in verdünnter Schwefelsäure. Da amalgamiertes Zink von Chromsäure nicht sehr stark angegriffen wird, so erübrigt sich die Anwendung eines Tondiaphragmas und man kann den inneren Widerstand des Elements sehr klein machen; doch wird die Zinkelektrode, um eine unnötige Reduktion der Chromsäure zu vermeiden, nur eingetaucht, so lange das Element arbeitet. An der Kohlekathode wird unter der Einwirkung des Stromes Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$, also dreiwertige Chromionen gebildet. Vorher hatte man das Chrom in den zweiwertigen Anionen Cr_2O_7'' der Bichromsäure $H_2^{\cdot\cdot}Cr_2O_7''$. Die Umwandlung von Cr_2O_7'' in $2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,O''$ ist mit der Aufnahme von sechs positiven und zwölf negativen Ladungen, d. h. mit der Abgabe von sechs positiven Ladungen verknüpft. Gleichzeitig müssen 3 Zn in $3\,Zn^{\cdot\cdot}$ übergehen, und der chemische Prozess ist symbolisch

$$Zn \mid H_2SO_4\; H_2^{\cdot\cdot}Cr_2O_7'' \mid C = \left| \begin{array}{cc} 3\,Zn^{\cdot\cdot} & 7\,O'' \\ H_2SO_4 & 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}H_2^{\cdot\cdot} \end{array} \right| C.$$

Am Kohlepol sind jetzt drei zweiwertige Anionen, am Zinkpol drei zweiwertige Kationen überschüssig. Der Ausgleich erfolgt im wesentlichen durch Wanderung von Wasserstoffionen vom Zink zur Kohle und von SO_4- bezw. Cr_2O_7-Ionen von der Kohle zum Zink. Die Dissoziation des Wassers in stark sauren Lösungen ist fast Null, deshalb treten $7\,O''$ mit $14\,H^{\cdot}$ an der Kohle zu Wasser zusammen, während nur etwa $5\,H^{\cdot}$ hinzukommen, wodurch $9\,H^{\cdot}$ und damit 9 Äquivalente Säure verschwinden. Am Zinkpol verschwinden etwa $5\,H^{\cdot}$, die durch Zinkionen ersetzt werden, so dass hier $^5/_6$ der dem aufgelösten Zink äquivalenten Säuremenge neutralisiert werden. Die direkte Auflösung von Zink in einem Gemisch von Bichrom- und Schwefelsäure würde man formulieren:

$$3\,Zn + H_2Cr_2O_7 + 6\,H_2SO_4 = 3\,ZnSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O.$$

Auch in diesem Fall werden vierzehn Äquivalente Säure neutralisiert und sieben Moleküle Wasser gebildet.

Die elektromotorische Kraft des Grove- und des Bunsenelements beträgt 1,8 bis 1,9 Volt. Ganz konstant kann sie nicht sein, da die oxydierende Kraft der Lösungen sich beim Stromdurchgang (im Tauchelement auch so lange es offen ist) dauernd ändert. Doch eignet sich besonders das Tauchelement wegen seines geringen inneren Widerstandes bei hoher elektromotorischer Kraft vorzüglich für grosse, aber nur auf kurze Zeit berechnete Leistungen.

Der Leclanché-Typus. Ein ganz ausgezeichnetes Element für gewisse Zwecke ist die von Leclanché erfundene und heutzutage massenhaft variierte Kombination von Zink und mit Braunstein gemengter Kohle in Chlorammoniumlösung. Der Strom geht wie immer vom Reduktions- zum Oxydationsmittel, also vom Zink zum Braunstein. Der Braunstein wandelt sich in ein niederes Oxyd um, indem er Sauerstoffionen entstehen lässt. Durch Ionenwanderung verschwinden Chlorionen und erscheinen NH_4-Ionen an der Kohle, und der Vorgang im Element ist zunächst

$$\mathrm{Zn}\left|\mathrm{NH_4{\cdot}\,Cl'}\right|\mathrm{NH_4{\cdot}Cl'}\left|\mathrm{MnO_2} = \mathrm{Zn^{\cdot\cdot}}\,\begin{matrix}\mathrm{Cl'}\\ \mathrm{Cl'}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\mathrm{NH_4{\cdot}O''}\\ \mathrm{NH_4{\cdot}}\end{matrix}\left|\frac{1}{2}\mathrm{Mn_2O_3}\right.$$

$(NH_4{\cdot})_2O''$ wäre Ammoniumoxyd, das mit Wasser Ammoniumhydroxyd $2NH_4{\cdot}OH'$ bildet, und an der Anode ist Chlorzink entstanden. Durch Diffusion und Zirkulation werden Ammoniumhydroxyd und Chlorzink allmählich zusammentreffen. Während nun Ammoniak, in kleiner Menge zu Chlorzinklösung gesetzt, einen Niederschlag von Zinkhydroxyd erzeugt, der das Element bald unbrauchbar machen würde, bleibt dieser Niederschlag bei Gegenwart von viel Chlorammonium aus, indem sich vielmehr lösliche Doppelverbindungen wie $ZnCl_2NH_3$ bilden. Erst nach sehr langem Gebrauch erscheint auf der Kohle ein weisser Überzug von Zinkhydroxyd, der die Wirkung des Braunsteins unterbricht. Das Element besitzt etwa 1,4 bis 1,5 Volt Spannung. Bei lange dauernder Stromentnahme reicht die Geschwindigkeit, mit der vom Braunstein negative Ionen geliefert werden, nicht aus und der positive Strom kann nur zusammen mit Wasserstoff den Elektrolyten verlassen. Dann sinkt die elektromotorische Kraft stark, doch erlangt der Braunstein nach längerer Ruhe seine oxydierende Kraft wieder.

Vierzehntes Kapitel.

Die Polarisation.

Allgemeines. Die Formel von Nernst macht den Potentialsprung zwischen einer Elektrode und einer Lösung von dem Lösungsdruck des elektromotorisch wirksamen Stoffs und von dem osmotischen Druck der aus diesem gebildeten Ionen abhängig. Ein Strom, der von der Elektrode zur Lösung oder umgekehrt fliesst, bewirkt entweder die Abscheidung oder die

Neubildung von Ionen und ändert dadurch im allgemeinen den osmotischen Druck; indem er ferner die Menge der den Lösungsdruck ausübenden Substanz vermehrt oder vermindert, ändert er unter Umständen ihre Konzentration und damit den Lösungsdruck. Die hieraus folgenden Änderungen des Potentialsprungs bezeichnet man als Polarisation der Elektrode, und die Grösse der Änderung als die elektromotorische Kraft der Polarisation. Die Verringerung der Polarisation oder die Anwendung von Mitteln, um die Entstehung einer sonst zu erwartenden Polarisation zu verhindern, heisst Depolarisation.

Auch die Änderung des Potentialsprungs an der Kontaktfläche zwischen zwei Elektrolyten fällt unter den Begriff der Polarisation. Fliesst ein Strom durch eine solche Kontaktfläche, so müssen die Konzentrationen der Ionen in den angrenzenden Schichten infolge der Überführung sich ändern und nach der Formel von Planck (S. 159) auch der Potentialsprung. Diese Polarisation von Flüssigkeitskontakten, die von Du Bois-Reymond entdeckt wurde, wird wegen ihrer Geringfügigkeit selten messbar in Erscheinung treten. Dagegen verdient die Polarisation von Elektroden wegen ihrer grossen theoretischen und praktischen Bedeutung eine eingehendere Behandlung.

Messmethoden. Elektroden aus einem Metall in der Lösung eines Salzes desselben Metalls, wie Kupfer in Kupfersulfat, Zink in Zinksulfat, werden gewöhnlich als unpolarisierbar bezeichnet. Wie bereits bei der Besprechung der Normalelemente (S. 166) hervorgehoben wurde, ist jedoch zu berücksichtigen, dass, wenn der Strom aus der Elektrode in die Lösung fliesst, eine Anreicherung und sonst eine Verarmung an Kationen eintritt. Leitet man also einen Strom durch die Kombination $Cu \mid \underset{\longrightarrow}{CuSO_4} \mid Cu$ in der Richtung des Pfeiles, entfernt die Stromquelle und verbindet die Elektroden durch ein Galvanometer, so zeigt dieses einen Strom in der entgegengesetzten Richtung an, da die Lösung links konzentrierter, rechts verdünnter geworden ist und in einer Konzentrationskette (S. 142)

der Strom von der verdünnten zur konzentrierten Lösung fliesst. Dieser sekundäre oder Polarisationsstrom hört auf, sobald die Konzentrationen an den Elektroden sich ausgeglichen haben. Aber auch ohne dass die polarisierte Kette geschlossen wird verschwindet die Polarisation allmählich und beginnt sofort nach Entfernung der Stromquelle zu fallen, denn auch die gewöhnliche Diffusion arbeitet auf einen Ausgleich der Konzentrationen hin. Um die Polarisation im Moment der Unterbrechung des polarisierenden Stromes messen zu können, sind verschiedene Apparate konstruiert worden. Einer der ältesten ist die Poggendorffsche Wippe (1844), die zugleich gestattet,

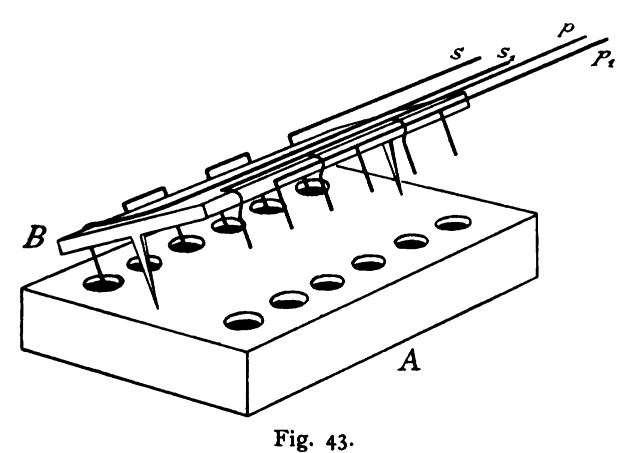


Fig. 43.

eine grössere Zahl von Elementen das eine Mal parallel, das andere Mal hintereinander zu schalten. Aus diesem Grunde und weil die Vorrichtung mit den einfachsten Mitteln hergestellt werden kann, wird sie noch jetzt häufig im Laboratorium angewendet, um die Schaltung von Akkumulatorenbatterien mit einem Griff zu ändern. Ein oblonges Brett (*A* in Fig. 43) enthält an seinen Längsseiten Quecksilbernäpfe, an jeder Seite doppelt so viel als Elemente zu polarisieren oder zu einer Batterie zu vereinigen sind. Ein zweites schmaleres Brett ruht mittels zweier Spitzen auf dem ersten und kann durch Kippen in zwei

Stellungen gebracht werden, so dass von den beiden Reihen Drahtenden, die an seinen Längsseiten überstehen, jedesmal die eine Reihe in eine Reihe Quecksilbernäpfe taucht. Fig. 44 zeigt schematisch die Verbindung je zweier Näpfe untereinander und die Verbindung der Näpfe mit den Polen der Elemente Z_1, Z_2 und Z_3. Liegt die Wippe auf der rechten Seite, so sind alle Ketten parallel, liegt sie auf der andern Seite, so sind sie hintereinander geschaltet. Der polarisierende Strom wird durch die Drähte p p_1 eingeleitet, der Polarisationsstrom, dessen elektromotorische Kraft gleich der Summe der Einzelpolarisationen ist, kann bei s s_1 abgenommen und gemessen werden. Durch fortwährendes Umlegen der Wippe kann man die Ketten immer von neuem polarisieren. Vollkommener wird dieser Zweck durch automatisch bewegte Umschalter, z. B. durch eine elektromagnetisch in Gang gehaltene Stimmgabel bewirkt, deren schwingende Zinke einmal den polarisierenden Strom einschaltet, dann diesen unterbricht und die polarisierte Kette mit dem Messinstrument verbindet u. s. f. Dadurch kann die Zeit, die zwischen Öffnung des polarisierenden und Schliessung des Polarisationsstroms liegt, auf weniger als ein Tausendstel Sekunde herabgemindert werden, und die Polarisation wird, nachdem sie nur einen ähnlich kleinen Bruchteil einer Sekunde Zeit gehabt hat abzufallen, immer wieder auf ihren anfänglichen Wert gebracht. Durch einen Kunstgriff lässt sich das Verfahren so modifizieren, dass man die Polarisation an einer einzelnen Elektrode messen kann. Zu diesem Zweck macht man die allein zu polarisierende Elektrode ausserordentlich viel kleiner als die andere, indem man z. B. eine feine Spitze einem Blech von mehreren Quadratzentimetern gegenüberstellt. Die chemischen Änderungen durch den Strom sind dann an

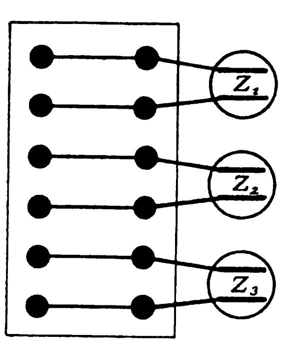


Fig. 44.

beiden Elektroden äquivalent, betreffen aber das eine Mal eine sehr kleine, das andere Mal eine sehr grosse Oberfläche. Die Polarisation der Spitze wird also bereits einen hohen Grad erreicht haben, ehe sie an der gegenüberstehenden Fläche überhaupt merklich wird.

Auf einem ganz anderen Prinzip beruht die Methode von Fuchs (1875); sie gestattet ebenfalls, die Polarisation einer einzelnen Elektrode, aber während des Durchgangs des polarisierenden Stromes zu messen. Ein Glasrohr, das mit dem Elektrolyten gefüllt ist (Fig. 45), ist mit drei Ansätzen *a*, *b*, *c* versehen; in *b* ist die Elektrode eingeführt, deren Polarisation gemessen werden soll. In *a* befindet sich die andere Elektrode des polarisierenden Stromes und in *c* eine Hilfselektrode, die man früher aus amalgamiertem Zink wählte. Die Elektroden in *b* und *c* mit der dazwischen liegenden Flüssigkeit bilden nun für sich ein galvanisches Element, dessen elektromotorische Kraft nach einer Kompensationsmethode oder elektrometrisch gemessen werden kann. Wird *b* polarisiert, so addiert oder subtrahiert sich die elektromotorische Kraft der Polarisation von der des Elements und wird aus dieser Differenz gefunden. Man erkennt in der Fuchsschen Anordnung die Grundlage der Methoden, nach denen heute einzelne Potentialdifferenzen gemessen werden. Nur hat man die Zinkelektrode durch die konstantere Kalomel- oder durch die Wasserstoffelektrode ersetzt.

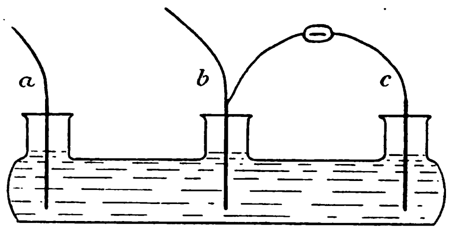


Fig. 45.

Die exakte Ausführung der Fuchsschen Methode gestaltet sich tatsächlich nicht so einfach, wie es zunächst erscheinen möchte. Was gemessen werden soll, ist der Potentialsprung zwischen der Elektrode und der sie unmittelbar berührenden

Flüssigkeit, und die Voraussetzung ist, dass der Elektrolyt zwischen b und c durchweg dasselbe Potential habe, oder dass wenigstens durch Änderung der Stromstärke kein unkontrolierbares Potentialgefälle innerhalb des Elektrolyten zwischen b und c erzeugt werde. Nun ist es aber unvermeidlich, dass ein wenn auch kleiner Teil des Stromes, der aus der Elektrode b in die Lösung fliesst, auf derjenigen Seite der Elektrode, die nach c zu liegt, in den Elektrolyten tritt und um die Elektrode b herumfliesst. Der Verlauf der Stromlinien mag etwa in Fig. 46 dargestellt sein.

Solange das System stromlos ist, herrscht im Elektrolyten an allen Punkten ein und dasselbe Potential; sobald aber Strom zwischen b und a fliesst, entsteht längs den Stromlinien ein Potentialgefälle zwischen dem Teil der Lösung, der die Elektrode direkt berührt, und irgend einem Punkte in der übrigen Lösung. Die Punkte gleichen Potentials liegen dann auf Flächen, die in eigentümlicher Weise um die Elektrode herum gefaltet sind und deren eine durch die Kurve $p\,p_1$ im Durchschnitt dargestellt sein mag. Die Potentialdifferenz zwischen dieser Fläche und der von der Elektrode berührten der Fläche Lösung betrage π.

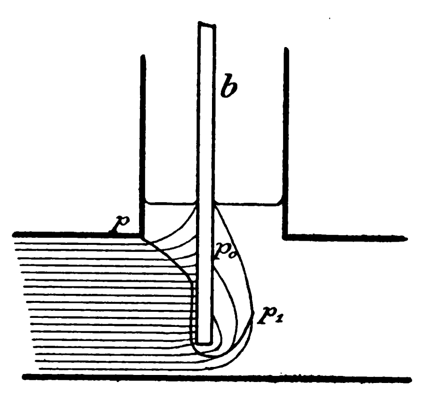


Fig. 46.

Der Elektrolyt zwischen p_1 und der Hilfselektrode c wird durchschnittlich etwa dasselbe Potential wie p_1 haben, obgleich ganz schwache Ströme sich auch hier noch ausbreiten werden. Die elektromotorische Kraft, die auf die Leitung Elektrolyt p_0 — Elektrode b — Galvanometer — Elektrode c — Elektrolyt p_1 wirkt, setzt sich daher zusammen aus den beiden Potential-

sprüngen π_b und π_c an den Elektroden b und c und der Potentialdifferenz π. Bei elektrometrischer Messung (Fig. 47) hat man, wenn B, C, P_0 und P_1 die Potentiale der Elektroden b und c bezw. der Punkte p_0 und p_1 bedeuten:

$$B = B + P_0 - P_0$$
$$C = C + P_1 - P_1$$
$$B - C = B - P_0 - (C - P_1) + (P_0 - P_1)$$
$$= \pi_b - \pi_c + \pi.$$

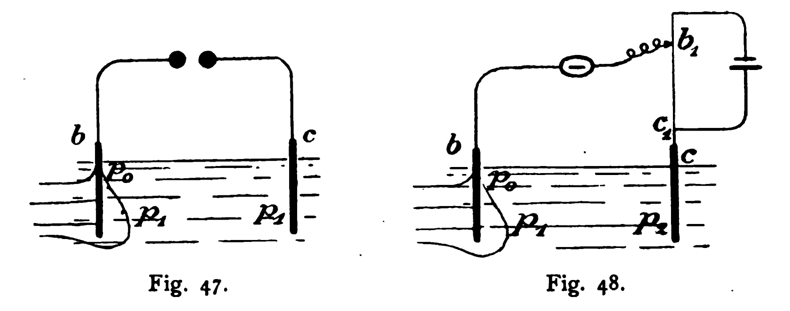


Fig. 47. Fig. 48.

$\pi_b - \pi_c$ ist die elektromotorische Kraft des Elements b | Elektrolyt | c im stromlosen Zustande nach der Polarisation; vorher war sie $\pi_{b0} - \pi_c$, so dass $\pi_b - \pi_c - (\pi_{b0} - \pi_c) = \pi_b - \pi_{b0}$ die Polarisation der Elektrode b darstellt. Was man aber findet, ist $\pi_b - \pi_c + \pi - (\pi_{b0} - \pi_c) = \pi_b - \pi_{b0} + \pi$. Da π der Stärke des polarisierenden Stromes proportional ist, so ist dasselbe der Fall mit dem Fehler, der beim Messen begangen wird.

Die Kompensationsmethode liefert genau das gleiche Resultat. Bei Stromlosigkeit des Zweiges b, b_1, c_1, c, p_2, p_1 (Fig. 48) muss das Potential von b gleich dem von b_1, von c gleich dem von c_1 und von p_1 gleich dem von p_2 sein. Wir bezeichnen wieder wie oben die Potentiale mit den entsprechenden grossen Buchstaben. Dann ist

$$B - C = B - C$$
$$0 = -P_0 + P_1 + P_0 - P_1$$
$$B - C = (B - P_0) - (C - P_1) + (P_0 - P_1)$$

u. s. f.

Übergangswiderstand. Es liegt in der Natur der gewöhnlichen Polarisation[1]), dass sie dem polarisierenden Strom entgegenwirkt und ihn dadurch schwächt. Sie wirkt in dieser Beziehung wie eine Vergrösserung des Widerstandes und man glaubte früher die Schwächung des Stromes der Ausbildung eines abnormen Widerstandes, des sogenannten Übergangswiderstandes an den Elektroden, zuschreiben zu müssen. In der Tat kann der Widerstand an den Elektroden durch Bildung schlecht leitender fester Überzüge, durch Gasblasen, durch Verdünnung des Elektrolyten und sogar durch Konzentrierung desselben, wenn nämlich die Leitfähigkeit wie bei der Schwefelsäure für eine mittlere Konzentration ein Maximum hat, vergrössert werden. Man weiss jedoch heute, dass der Übergangswiderstand gegenüber der Polarisation der Elektroden nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

Polarisation durch Gase. Am sorgfältigsten untersucht, aber auch durch Kompliziertheit der Erscheinungen ausgezeichnet ist die Polarisation durch Gase. Schon 1802 beobachtete Gautherot, dass zwei Platindrähte, die als Elektroden in Salzwasser gedient hatten, ähnliche physiologische Wirkungen hervorbringen wie zwei sich berührende Metalle. Die Existenz des Knallgasvoltameters, das früher das üblichste Instrument zum Messen von Stromstärken war, vergrösserte besonders das Interesse an der Polarisation von Platin durch Wasserstoff und Sauerstoff, die schon in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Lenz und Poggendorff, später von Beetz und Fromme experimentell und von Helmholtz theoretisch vom Standpunkte des Energiegesetzes untersucht wurden.

Reststrom. Taucht man zwei Platindrähte in verdünnte Schwefelsäure, so besitzen sie keine Potentialdifferenz gegen-

---

1) Als gewöhnliche oder normale Polarisation soll diejenige bezeichnet werden, die auf einer Verschiebung des Verhältnisses von Lösungsdruck (Umwandlungsdruck) und osmotischem Druck durch den Strom beruht.



einander, gleichgültig, wie gross etwa die Potentialdifferenz jedes einzelnen Drahtes gegen die Säure wäre. Tatsächlich lädt sich Platin positiv gegen Schwefelsäure, aber da die Lösung als Leiter der Elektrizität an jedem Punkte dasselbe Potential besitzt, und da beide Drähte gleich stark positiv gegen die sie berührende Lösung sind, so müssen sie untereinander im elektrischen Gleichgewicht sein. Werden nun beide Drähte mit den Polen einer Stromquelle verbunden, so entsteht ein Strom, dessen Stärke zunächst durch das Ohmsche Gesetz als Quotient aus der elektromotorischen Kraft der Stromquelle und dem Widerstand des Kreises gegeben ist. Den Spannungsverlauf im ersten Moment nach der Schliessung veranschaulicht Diagramm I (Fig. 49). a und b sind die Potentiale der beiden Pole der Stromquelle, also ac das Maass für die elektromotorische Kraft derselben, de und fg sind die natürlichen Potentialsprünge an den Platinelektroden Pt_1 und Pt_2. Sie heben sich in ihrer Wirkung auf, so dass der Strom auf dem Wege durch die Zersetzungszelle in Wirklichkeit nur den Spannungsabfall $eg_1 = df_1$ erleidet. Sofort nach der Schliessung des Stromes beginnt aber die Polarisation, die in der Weise wirkt, dass de

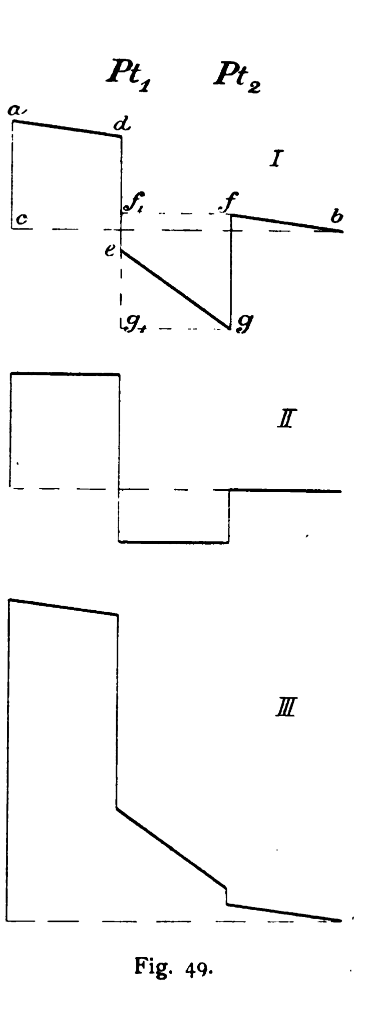


Fig. 49.

vergrössert und *fg* verkleinert wird. Die Summe dieser Änderungen stellt die „elektromotorische Kraft der Polarisation“ oder kurz die Polarisation dar; sie ist in Diagramm II gleich *ac*, d. h. gleich der polarisierenden elektromotorischen Kraft geworden. Sobald dies der Fall ist, müsste der Strom aufhören, wenn nicht die Diffusion fortwährend Wasserstoff und Sauerstoff von den Elektroden wegführte und so die Polarisation immer ein wenig unter die elektromotorische Kraft der Stromquelle herabdrückte. Dabei ist zunächst vorausgesetzt, dass alles abgeschiedene Gas sich entweder in der Elektrode oder in der Flüssigkeit auflöst und nicht in Blasen entweicht. Unter diesen Umständen ist es die Diffusion, die einen ganz schwachen, aber dauernden Strom ermöglicht, der als Reststrom bezeichnet wird.

Durch Anwendung einer beträchtlich grösseren polarisierenden Kraft kann, wie das dritte Diagramm zeigt, die Potentialdifferenz zwischen Pt_2 und der Lösung umgekehrt werden, so dass Pt_2, die Wasserstoffelektrode, negativ gegen die Lösung wird.

Maximum der Polarisation. Man könnte versucht sein, zu glauben, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation eine obere Grenze haben müsse, wenn der Druck, unter welchem die Wasserzersetzungszelle steht, gegeben ist. Diese Grenze braucht nicht bestimmt zu sein durch die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette, die unter demselben Gasdruck arbeitet, denn die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff ist nicht notwendigerweise ein umkehrbarer Prozess. Es ist daher nicht weiter auffällig, dass es erst mit elektromotorischen Kräften von etwa 1,7 Volt gelingt, dauernd Knallgas zu entwickeln. Damit ist aber keineswegs ein Maximum der Polarisation erreicht. Allerdings beginnt von da an die Polarisation mit jeder Steigerung der polarisierenden elektromotorischen Kraft beträchtlich langsamer als vorher zu steigen, jedoch scheint ein Polarisationsmaximum durch keine noch so grosse elektromotorische Kraft erreichbar zu sein und die von

älteren Autoren als Maxima angesehenen Werte waren durch zufällige Versuchsbedingungen vorgetäuscht. Die Angaben von Wheatstone, Daniell und Poggendorff weichen dementsprechend stark voneinander ab und bewegen sich zwischen 2,45 und 3,14 Volt[1]. Buff fand bei hohen Stromdichten an Elektroden aus $^1/_{10}$ mm starkem Platindraht 3,64 Volt und Fromme in 45- bis 60prozentiger Schwefelsäure „4 Daniell und mehr“. Die dauernde Vergrösserung der Polarisation bei wachsender Stromstärke ist zweifellos einmal einer Übersättigung der Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit mit Gas, sodann den Konzentrationsänderungen der Säure zuzuschreiben, die sich an der Kathode durch Verlust von Wasserstoff- und SO_4-Ionen verdünnt, an der Anode durch Verlust von Wasserstoff- und Sauerstoffionen, also Wasser, und durch Zuwanderung von SO_4-Ionen konzentriert.

Zersetzungsspannung. Wenn man die polarisierende Kraft langsam steigert, so steigt auch die Polarisation, und diese würde immer nach kurzer Zeit der polarisierenden elektromotorischen Kraft das Gleichgewicht halten, also den Strom gleich Null werden lassen, wenn nicht, wie schon hervorgehoben wurde, im Anfang die Diffusion, später die Entbindung der Gase in Form von Blasen die Zersetzungsprodukte dauernd von den Elektroden entfernte und dadurch einer beliebigen Steigerung der Lösungsdrucke entgegenwirkte. Der Überschuss der polarisierenden elektromotorischen Kraft über die elektromotorische Kraft der Polarisation dient zunächst dazu, den Reststrom durch den Elektrolyten zu treiben. Die Stärke des Reststromes ist der Grösse der Diffusion, und diese der Konzentration der Gase in den Elektroden proportional. Diese Konzentration bestimmt aber nach der Nernstschen Formel den Potentialsprung an den Elektroden, und zwar wächst dieser dem Logarithmus der Konzentration proportional. Infolgedessen enthält der Ausdruck, der die Stärke des Rest-

1) 1 Volt = 0,91 Daniell.

stromes in ihrer Abhängigkeit von der Polarisation angibt, die elektromotorische Kraft der Polarisation im Exponenten, und der Reststrom wächst ausserordentlich viel schneller als die Polarisation. Noch weit schneller im Verhältnis zur Polarisation wächst aber die Stromstärke von dem Augenblick an, wo sichtbare Gasentwicklung eintritt, und dieser Punkt erscheint daher in der Kurve, die die Abhängigkeit der Stromstärken von der Polarisationsspannung darstellt, als ausgeprägter Richtungswechsel. Den Moment, in welchem das rapide Anwachsen der Stromstärke eintritt, bezeichnet Le Blanc als Zersetzungspunkt und die zugehörige elektromotorische Kraft als Zersetzungsspannung des Elektrolyten.

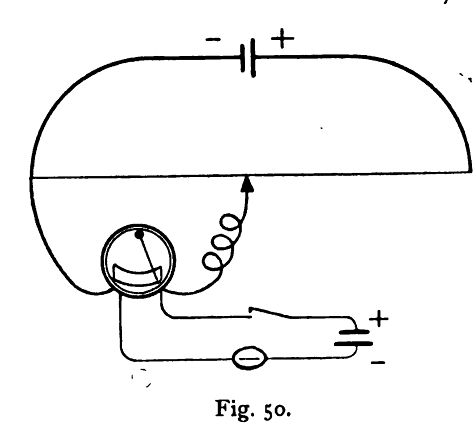


Fig. 50.

Bestimmung der Zersetzungsspannung. Um Zersetzungsspannungen zu bestimmen, bedarf man zunächst eines Mittels, um eine in beliebigen Stufen wachsende elektromotorische Kraft zu erzeugen. Die einfachste diesen Zweck erfüllende Vorrichtung ist genau dieselbe, wie die auf S. 167 beschriebene, die zur Eichung von Voltmetern mittels eines Normalelementes dient, nur dass das Normalelement durch die zu untersuchende elektrolytische Zelle zu ersetzen ist. Das Voltmeter, das einen sehr hohen Widerstand im Verhältnis zu dem Messdraht besitzen soll, muss natürlich in diesem Fall bereits zuverlässig geeicht sein, desgleichen das Galvanometer im zweiten Stromkreise, das Stromstärken von der Grössenordnung 10^{-9} Ampere noch mit Sicherheit anzeigen muss. Man schiebt den Schleifkontakt ganz bis an das linke Ende des Drahtes, schliesst den zweiten (in Figur 50 unteren)

Stromkreis dauernd und rückt nun den Schleifkontakt in kurzen Abständen nach rechts. Nach jeder Steigerung der Spannung steigt die Stromstärke erheblich, fällt aber sofort in dem Maasse, wie die Polarisation jener Steigerung folgt. Da es unmöglich ist, einen stationären Zustand des Reststromes abzuwarten, so liest man in immer gleichen Zwischenräumen, z. B. jedesmal zwei oder fünf Minuten nach der Weiterbewegung des Kontaktes die Spannung und die Stromstärke ab.

Die Spannung, die am Voltmeter abgelesen wird, ist die Polarisationsspannung, vermehrt um den Spannungsverlust, den der Strom auf dem Wege vom Voltmeter durch das Galvanometer und die Zelle und zurück in das Voltmeter erleidet. Um diesen Spannungsverlust zu finden, muss man noch den Widerstand des Galvanometerstromkreises kennen und diesen mit der jedesmal abgelesenen Stromstärke multiplizieren.

Gebräuchlicher ist der Stöpselrheostat von Ostwald (Fig. 51). In diesem sind 20 Spulen hintereinander geschaltet, von denen die ersten zehn je 10, die elfte 1000 und die übrigen neun je 100 Ohm Widerstand haben. Der Gesamtwiderstand beträgt daher 2000 Ohm, kann aber durch Kurzschliessen von Spule 11 auf 1000 Ohm erniedrigt werden. Von den Endpunkten der Zehn- und Hundertohmspulen gehen Stifte aus, auf welche mit leichter Reibung gleitende Stöpsel gesteckt werden können, die gleichzeitig als Klemmschrauben ausgebildet sind, um mit

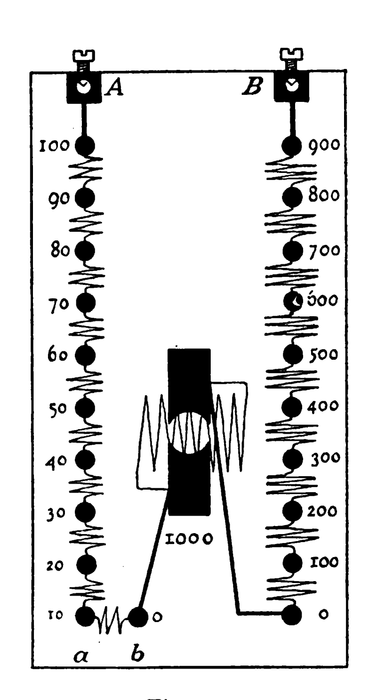


Fig. 51.

Drahtleitungen verbunden werden zu können. Angenommen es werde an den Hauptklemmen des Apparates A und B eine konstante Potentialdifferenz von 2 Volt aufrecht erhalten (etwa durch Anschliessen eines Akkumulators von sehr geringem innern Widerstand), so beträgt der gesamte Spannungsabfall durch alle Spulen hindurch 2 Volt, und dieser verteilt sich nach dem Ohmschen Gesetz auf die einzelnen Spulen ihrem Widerstand proportional. Man hat also in den Spulen 1 bis 10 je $\frac{10}{2000} \cdot 2 = 0{,}01$ Volt, in Spule 11 1 Volt, in den Spulen 12 bis 20 je $\frac{100}{2000} \cdot 2 = 0{,}1$ Volt Spannungsabfall und kann durch Aufsetzen der Stöpsel auf zwei entsprechend gewählte Stifte jede Spannungsdifferenz von 0 bis 0,1, und von 1 bis 2 Volt in Abständen von 0,01 Volt zur Wirkung bringen. Schliesst man Spule 11 kurz, so dass der Gesamtwiderstand auf 1000 Ohm fällt, so ist die kleinste Spannungsdifferenz zwischen zwei Stiften 0,02 Volt und in Abständen von dieser Grösse ist jede Spannung zwischen 0 und 2 Volt verfügbar.

Die Stromstärke in sämtlichen Spulen beträgt, wenn 2000 Ohm des Rheostaten eingeschaltet sind und die Spannung zwischen A und B konstant auf 2 Volt gehalten wird, gerade $\frac{2}{2000}$ Ampere = 1 Milliampere. Wird jetzt die zu polarisierende Zelle etwa in ab angeschlossen, so sinkt der Widerstand der ganzen Anordnung, da der Strom zwischen a und b nunmehr zwei Wege, den durch die Spule 10 und den durch die Zelle, offen hat, und die Stromstärke in den übrigen Spulen steigt über 1 Milliampere. Der Spannungsabfall zwischen A und a plus dem Spannungsabfall zwischen b und B, also auf einer Strecke mit 1990 Ohm Widerstand, steigt dadurch über 1,99 Volt und der für die Leitung zwischen b und a von 2 Volt übrig bleibende Rest beträgt jetzt weniger als 0,01 Volt. Die Art, wie die zu polarisierende Zelle mit der Spule 10 verbunden ist, bezeichnet man als Parallel- oder

Nebenschluss-Schaltung der Zelle zur Spule. Das ausgeführte konkrete Beispiel zeigt, dass bei konstanter elektromotorischer Kraft im Stromkreise die Spannungsdifferenz zweier Punkte durch Anlegung eines Nebenschlusses in diesen Punkten erniedrigt wird. Ob diese Erniedrigung immer klein genug ist, um vernachlässigt werden zu können, muss die rechnerische Behandlung ergeben.

Parallelschaltung. Fig. 52 zeigt zwei Leitungen ayb und axb parallel geschaltet und in die gemeinsame Leitung bc übergehend. Der Widerstand von ayb sei W_y, von axb W_x, die Teilstromstärken J_y und J_x, die Spannungsdifferenz zwischen a und b E. Dann ist nach dem Ohmschen Gesetz

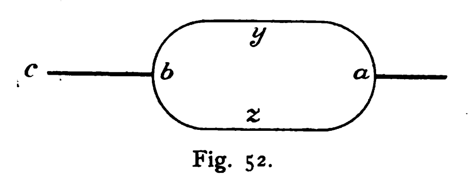


Fig. 52.

$$J_y = \frac{E}{W_y}, \quad J_x = \frac{E}{W_x},$$

$$J_y + J_x = E\left(\frac{1}{W_y} + \frac{1}{W_x}\right) = E\frac{W_y + W_x}{W_y \cdot W_x} = E : \frac{W_y \cdot W_x}{W_y + W_x},$$

d. h. die Summe der Stromstärken in parallel geschalteten Leitern mit den Einzelwiderständen W_y und W_x ist gleich der Stromstärke, die in einem unverzweigten Leiter vom Widerstande $\frac{W_y \cdot W_x}{W_y + W_x}$ herrschen würde, wenn zwischen seinen Enden dieselbe Spannungsdifferenz herrschte, wie zwischen den gemeinsamen Enden der parallel geschalteten Leiter. In der Anwendung auf verzweigte Leitungen lautet daher das Ohmsche Gesetz: Die Summe der Stromstärken ist der Spannungsdifferenz zwischen den Verzweigungsstellen direkt und dem Quotienten aus Produkt und Summe der Einzelwiderstände umgekehrt proportional. Dieser Quotient vertritt für alle Folgerungen aus dem Ohmschen Gesetz den Gesamtwiderstand der verzweigten Leitung.

Hat der Strom in dem Zweige axb eine polarisierbare Zelle zu passieren, so entsteht hier eine der elektromotorischen Kraft E entgegenwirkende elektromotorische Kraft der Polarisation e, und es wird

$$J_x = \frac{E - e}{W_x}.$$

Es ist dies, solange der Zersetzungspunkt nicht überschritten ist, der Reststrom. Bei langsamer Steigerung der polarisierenden Kraft wird e sehr nahe gleich E und J_x sehr klein gegen J_y werden, wenn nicht etwa W_x sehr viel kleiner als W_y ist. Setzen wir $e = nE$ (wo $n < 1$) und $W_x = m\,W_y$, so wird

$$J_x = \frac{E(1-n)}{m\,W_y},$$

$$J_y + J_x = \frac{E}{W_y} + \frac{E(1-n)}{m\,W_y} = E\left(\frac{1}{W_y} + \frac{1-n}{m\,W_y}\right) = E : \frac{m\,W_y}{m+1-n}.$$

Nun wird die Polarisation selten um mehr als Eins pro Mille hinter der polarisierenden elektromotorischen Kraft zurückbleiben, W_y ist im Ostwaldschen Rheostaten höchstens 2000 Ohm und W_x kann man immer leicht wenigstens 100 Ohm gross machen. Setzt man also $n = 0{,}999$, $m = \frac{100}{2000} = 0{,}05$, so wird

$$\frac{m\,W_y}{m+1-n} = \frac{0{,}05}{0{,}05 + 0{,}001}\,W_y = \frac{100}{102}\,W_y,$$

oder der Fehler, wenn mit W_y als Gesamtwiderstand gerechnet wird, beträgt nur etwa 2 Prozent. In Wirklichkeit wird der Rechnungsfehler noch viel kleiner, da mit W_y auch der ganze Rheostatenwiderstand W verkleinert wird und nur das Verhältnis $\frac{W_y}{W}$ in Betracht kommt.

Sehr beträchtlich würde dagegen unter Umständen der Einfluss eines gleichfalls zu ab parallel geschalteten Messinstruments werden. Es könnte angezeigt erscheinen, die Spannung an den Elektroden der zu polarisierenden Zelle direkt zu messen, wie dies in Fig. 50 S. 218 vorausgesetzt wird. Dabei würde jedoch, ausser wenn das Instrument einen

ganz ausserordentlich hohen Widerstand besässe, das Spannungsgefälle im Rheostaten gänzlich verschoben werden. Betrüge z. B. der ganze Rheostatenwiderstand 2000 Ohm, der von der Nebenschlussleitung in B und C (Fig. 53) gefasste Spulenwiderstand 900 und der Widerstand des Galvanometers G 1000 Ohm, so wäre (wenn der die Zelle Z polarisierende Strom vernachlässigt wird) der in Rechnung zu ziehende Widerstand der verzweigten Leitung BC und BGC nach der Ableitung auf S. 221 $\frac{900 \cdot 1000}{1900} =$ 473,7 Ohm, also der gesamte zu berechnende Widerstand zwischen A und B $2000 - 900 + 473,7 =$ 1573,7 Ohm und die Spannung zwischen B und C $\frac{473,7}{1573,7}$ oder 0,3 der Potentialdifferenz zwischen A und B, während sie vor Anlegung des Nebenschlusses $\frac{900}{2000} = 0,45$ von dieser Potentialdifferenz betragen hatte.

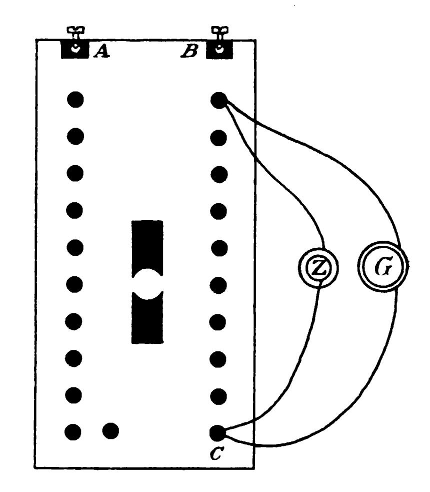


Fig. 53.

Wenn die Spannung zwischen B und C gemessen werden sollte, so müsste dies nach der Kompensationsmethode (S. 121) oder elektrometrisch (S. 115) geschehen.

Zersetzung von Säuren, Basen und Salzen. Wasserstoff und Sauerstoff werden nicht nur entwickelt, wenn der Strom mittels unangreifbarer Elektroden durch verdünnte Schwefelsäure oder andere Sauerstoffsäuren geleitet wird, sondern auch, wenn der Elektrolyt aus der Lösung eines Alkalis oder eines Salzes besteht, dessen Metall Wasser zersetzt. Le Blanc hat gezeigt, dass die Zersetzungsspannungen der

meisten Sauerstoffsäuren und aller Basen nahezu denselben Wert von rund 1,7 Volt haben, was die Annahme wahrscheinlich macht, dass in allen diesen Fällen die Polarisation von der Natur des Anions oder des Kations unabhängig und nur durch die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff bedingt sei. Ist dies der Fall, so folgt die Polarisation der Nernstschen Formel

$$e = 0{,}000198\, T\left(\log \frac{P}{p_H} + \log \frac{P_1}{p_{OH}}\right)$$
$$= 0{,}000198\, T(\log PP_1 - \log p_H p_{OH},$$

wenn P und P_1 die Lösungsdrucke der Wasserstoff- bezw. Sauerstoffelektrode, p_H und p_{OH} die osmotischen Drucke der Wasserstoff- und der Hydroxylionen bezeichnen. Da nun nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt $p_H \cdot p_{OH}$ in sauren und basischen Lösungen konstant ist (S. 195 ff.), so muss in Säuren und Basen die Polarisation gleich sein, wenn das Produkt $P \cdot P_1$ bei beiden den gleichen Wert hat. Da aber der Zersetzungspunkt einer ganz bestimmten Konzentration der Gase in den Elektroden und somit bestimmten Werten von P und P_1 entspricht, so muss endlich die Polarisation im Zersetzungspunkt für Säuren und Basen dieselbe sein.

Anders verhält es sich mit den Lösungen von Salzen der wasserzersetzenden Metalle. Durch den Reststrom wird die Lösung an der Kathode alkalisch, an der Anode sauer. Dadurch wird an der Kathode p_H und an der Anode p_{OH} verkleinert, also auch $\log p_H p_{OH}$ verkleinert und e vergrössert. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien zeigen daher einen höheren Zersetzungswert als Säuren und Basen und zwar rund 2,2 Volt.

Zersetzungsspannungen. Die von Le Blanc gefundenen Zersetzungswerte sind die folgenden:

Tabelle XX.

Säuren.

Schwefelsäure . . .	1,67 Volt	Dichloressigsäure . .	1,66 Volt
Salpetersäure . . .	1,69 „	Malonsäure	1,69 „
Phosphorsäue . . .	1,70 „	Überchlorsäure . . .	1,65 „
Monochloressigsäure	1,72 „	Rechtsweinsäure . .	1,62 „

Brenztraubensäure . . .	1,57 Volt	Oxalsäure	0,95 Volt
Trichloressigsäure . . .	1,51 „	Bromwasserstoffsäure	0,94 „
Salzsäure	1,31 „	Jodwasserstoffsäure .	0,52 „
Stickstoffwasserstoffsäure	1,29 „		

Basen.

Natronlauge	1,69 Volt
Kalilauge	1,67 „
Ammoniak	1,74 „
$^1/_4 n$-Methylamin	1,75 „
$^1/_2 n$-Diäthylamin	1,68 „
$^1/_8 n$-Tetramethylaminchlorhydrat . . .	1,74 „

Salze.

Natriumsulfat . . .	2,21 Volt	Ammoniumsulfat . .	2,11 Volt
„ -nitrat . . .	2,15 „	„ -nitrat . .	2,08 „
„ -chlorid . .	1,98 „	Calciumnitrat . . .	2,11 „
„ -bromid . .	1,58 „	„ -chlorid . .	1,89 „
„ -jodid . . .	1,12 „	Strontiumnitrat . .	2,28 „
„ -acetat . . .	2,10 „	„ -chlorid .	2,01 „
Kaliumsulfat . . .	2,20 „	Bariumnitrat	2,25 „
„ -nitrat . . .	2,17 „	„ -chlorid . . .	1,95 „
„ -chlorid . . .	1,96 „	Lithiumnitrat . . .	2,11 „
„ -bromid . . .	1,61 „	„ -chlorid . . .	1,86 „
„ -jodid	1,14 „		

Polarisation in galvanischen Elementen. In allen praktisch bedeutsamen galvanischen Elementen benutzt man wegen seines hohen Lösungsdrucks das Zink als Anode. Als Kathode wählt man ein Metall mit geringerem Lösungsdruck: Kupfer, Platin, Silber oder einen indifferenten Leiter erster Klasse wie Kohle. Wenn nun der Elektrolyt die Lösung einer Säure, eines Alkalis oder eines Salzes der wasserzersetzenden Metalle ist, so wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt und die Kathode polarisiert. Die Polarisation kann fast gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft des Elements werden und diese, da sie ihr ja entgegenwirkt, beinahe ganz kompensieren. So beträgt die elektromotorische Kraft der Kette: (amalgamiertes) Zink | verdünnte Schwefelsäure | Platin unmittelbar nach dem Zusammensetzen 1,547 Volt, nach längerem Kurzschluss nur noch 0,028 Volt, die Polarisation also 1,515 Volt,

wovon der weitaus grösste Teil der Wasserstoffpolarisation zuzuschreiben ist. Nach dem Öffnen erholt sich die elektromotorische Kraft bis auf etwa 0,75 Volt und behält diesen Wert lange Zeit bei.

Die Grösse der Polarisation ist von dem Material der Kathode abhängig:

Kathode		Gold	Silber	Kupfer
Elektrom. Kraft	offen	1,565	1,340	1,085 Volt
	b. Kurzschl.	0,070	0,179	0,058 „
	Polarisation	1,495	1,161	1,027 Volt

Hierbei ist weniger auffällig die Verschiedenheit der Polarisationen als der grosse Unterschied der elektromotorischen Kräfte von Ketten, in denen sich dem Anschein nach genau derselbe chemische Prozess abspielt. Die Polarisation einer jeden Kette reicht nahe an ihre elektromotorische Kraft heran, was ganz natürlich ist, da es ein Maximum der Polarisation nicht gibt, ein kleiner Teil der elektromotorischen Kraft aber verbraucht wird, um, auch wenn kein Gas mehr entwickelt wird, den schwachen Strom aufrecht zu erhalten, der den von der Kathode wegdiffundierenden Wasserstoff ersetzt. Die elektromotorischen Kräfte unterscheiden sich in demselben Sinne, wie die zugehörigen Lösungsdrucke der Kathodenmetalle, für die gleichfalls die Reihenfolge Platin, Gold, Silber, Kupfer gilt. Man muss auch hier wieder annehmen, dass anfangs Spuren dieser Metalle unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs aufgelöst seien, und dass der Potentialsprung an der Kathode durch das Verhältnis der osmotischen Drucke p der Platin-, Gold-, Silber- und Kupferionen zu den Lösungsdrucken P von Platin, Gold u. s. w. bestimmt werde. Durch den Elementstrom werden zunächst die Metallionen ausgefällt, und in dem Maasse, wie dadurch der Quotient $\frac{P}{p}$ für das Metall vergrössert wird, wächst derselbe Ausdruck für den Wasserstoff; schliesslich ist es allein die Wasserstoffpolarisation, die den Potentialsprung bestimmt. Die gesamte Polarisation setzt sich in diesem Fall

aus zwei Vorgängen zusammen, von denen der erste ein desto grösseres Spannungsintervall umfasst, je kleiner der Lösungsdruck des Kathodenmetalls ist.

Für dauernde Stromlieferung ist natürlich ein Wasserstoff entwickelndes Element gänzlich unbrauchbar, und diese Erkenntnis hat zur Konstruktion der Elemente von Daniell, Bunsen, Grove und Leclanché geführt. Die in diesen Elementen verwendeten Oxydationsmittel Kupfersulfat, Salpetersäure, Chromsäure und Braunstein bezeichnete man als Depolarisatoren, um auszudrücken, dass der entwickelte Wasserstoff, die Ursache der Polarisation, wieder vernichtet werde. Es ist aber keineswegs nötig anzunehmen, dass überhaupt die Bildung von Wasserstoff zu stande komme, vielmehr können die tatsächlich zu beobachtenden Vorgänge an der Kathode, wie dies auch bei der Besprechung der Oxydationsketten (S. 198) geschehen ist, als vollkommen primär betrachtet werden.

Überspannung. Neuerdings hat Caspari[1]) die Wasserstoffpolarisationen, die erforderlich waren um an Elektroden aus verschiedenen Metallen eine eben sichtbare Gasentwicklung hervorzurufen, untereinander und mit dem Potentialsprung an einer Wasserstoffelektrode verglichen. Der Spannungsunterschied der einzelnen Kathoden gegen die Wasserstoffelektrode betrug an

platiniertem Platin .	0,005 Volt	Palladium.	0,48 Volt
Gold	0,02 „	Zinn	0,53 „
blankem Platin . .	0,09 „	Blei.	0,64 „
Silber	0,15 „	Zink	0,70 „
Kupfer	0,23 „	Quecksilber. . . .	0,78 „

Dieser als „Überspannung“ bezeichnete Spannungsunterschied ist also am grössten beim Quecksilber, so gut wie Null am platinierten Platin. Die Reihenfolge der Metalle entspricht im allgemeinen der Spannungsreihe, nur der hohe Wert für Quecksilber bildet eine auffällige Ausnahme. Es scheint da-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89 (1899). Zeitschr. f. Elektrochem. VI, 37 (1899).

nach, als ob hier kompliziertere Ursachen zusammenwirkten. Dass platiniertes Platin sowohl durch Wasserstoff wie durch Sauerstoff schwerer als blankes polarisierbar sei, war bereits seit langem bekannt. Unter sonst gleichen Umständen fand Fromme die Polarisation von platiniertem Platin zu 1,87 Volt, von blankem zu 2,83 Volt; war nur die Kathode platiniert, so betrug die Polarisation 2,45 Volt, und wenn nur die Anode platiniert war, 2,14 Volt. Die Überspannung an der blanken Sauerstoffelektrode muss also noch grösser sein als an der Wasserstoffelektrode.

Sekundäre Prozesse und die Zersetzung des Wassers. Der Vorgang an der Kathode ist bei der Elektrolyse der Säuren ganz eindeutig: Wasserstoffionen $H^{\cdot}$ werden ihrer positiven Ladung beraubt und gehen in elementaren Wasserstoff H_2 über. Ist der Elektrolyt die Lösung eines Salzes oder einer Base, so entsteht die Frage, ob die positive Elektrizität den Wasserstoffionen direkt oder durch etwa vorher entladene Metallionen entzogen wird. Man neigte früher der zweiten Ansicht zu, nahm also an, dass beispielsweise bei der Elektrolyse von Kalilauge am negativen Pol zuerst Kalium metallisch abgeschieden werde, das dann auf bekannte Weise mit Wasser unter Rückbildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff reagiere. Die Untersuchungen von Le Blanc lassen es als ziemlich sicher erscheinen, dass bei der Spannung von 1,67 Volt die Wasserstoffabscheidung primär ist. Nun hat in Apparaten der üblichen Dimensionen die Stromstärke beim Zersetzungspunkt ungefähr die Grössenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} Ampere, und dieser Strom hält minutenlang an, so dass wenigstens 10^{-6} mg Wasserstoff abgeschieden werden. Setzt man die Menge der Wasserstoffionen in normaler Kalilauge, wie sie sich aus der elektromotorischen Kraft des Säure-Alkalielements (S. 198) ergibt, gleich $0{,}8 \cdot 10^{-14}$ g im Liter, so ergibt sich, dass jene 10^{-6} mg Wasserstoff erst in 125000 Litern ionisiert enthalten sind, während die Apparate nur einen kleinen Bruchteil eines Liters fassen und hier-

von wieder nur ein verschwindend kleiner Teil mit der Elektrode in Berührung kommt. Daraus folgt, dass die abgeschiedenen Wasserstoffionen sich durch Dissoziation des Wassers immer wieder neu bilden, und zwar mit ungeheurer Geschwindigkeit, wenn man nicht die Annahme zulassen will, dass die an der Kathode zugeführte negative Elektrizität direkt den Hydroxylgruppen des undissoziierten Wassers aufgezwungen werde, entsprechend dem Schema

$$HOH + {}' = H + OH'.$$

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse an der Anode, da hier ausser den Anionen des gelösten Elektrolyten zwei Arten von Anionen des Wassers für die Entladung in Betracht kommen, nämlich Sauerstoffionen O'' und Hydroxylionen OH'. Auch der Elektrolyt kann unter Umständen verschiedene Anionen liefern, wie z. B. die Schwefelsäure SO_4'' und HSO_4', so dass eine Entscheidung darüber, welche Prozesse an der Elektrode stattfinden, oft sehr erschwert ist.

Den Zersetzungspunkt verdünnter Schwefelsäure hatte Le Blanc zu 1,67 bestimmt. Durch genauere Versuche fanden Nernst und Glaser in der Kurve, die das Anwachsen der Stromstärke mit der Spannung darstellt, noch einen zweiten Knickpunkt bei 1,08 Volt und zwei weitere bei 1,95 und 2,6 Volt. Da die elektromotorische Kraft des Wasserstoff-Sauerstoff-Elements rund 1,1 Volt beträgt, so schreiben sie den Punkt 1,08 Volt der primären Entladung von Wasserstoff- und Sauerstoffionen zu als der Umkehrung des im Knallgaselement stattfindenden Vorgangs. Beim Zersetzungspunkt 1,67 Volt, der Säuren, Basen und Salzen gemeinsam ist, beginnen die abgeschiedenen Hydroxylionen in Sauerstoff und Wasser zu zerfallen, und die beiden oberen Punkte entsprechen dem Beginn der Gasentwicklung, die durch die Reaktion zwischen entladenen SO_4''- bezw. HSO_4'-Ionen und Wasser hervorgerufen wird.

Die Existenz der oberen Knickpunkte von 1,95 und 2,6 Volt spricht dafür, dass bei einigermaassen hohen Strom-

dichten die Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoff-, Sauerstoff- und Hydroxylionen nicht ausreicht, um den Bedarf zu decken; dasselbe wird der Fall sein, wenn es sich um die Elektrolyse von Basen und Salzen handelt. In der Tat bemerkt man, wenn man Kalilauge mit hohen Stromdichten elektrolysiert, an der Kathode eine Feuererscheinung, die das Verbrennen des abgeschiedenen Kaliums anzuzeigen scheint. Die Entwicklung von Knallgas im Voltameter und die technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen können daher nicht mit Recht als Elektrolyse des Wassers bezeichnet werden.

Elektrolyse der Salzsäure. Normale Salzsäure zeigt einen Zersetzungspunkt bei 1,31 Volt; Chlor wird also leichter entwickelt als Sauerstoff. Verdünnt man aber die Säure, so steigt der Zersetzungspunkt allmählich, bis er für $^1/_{32}$-normale Säure den Wert 1,69 Volt erreicht. Gleichzeitig wird das Anodengas immer ärmer an Chlor und besteht zuletzt fast nur noch aus Sauerstoff, obgleich auch in der verdünntesten Salzsäure die Konzentration der Chlorionen die der Sauerstoff- und Hydroxylionen gewaltig übertrifft. Es handelt sich offenbar um eine Raumfrage: Wasser, aus dem Sauerstoff abgeschieden werden kann, ist immer an der Elektrode vorhanden, während die abgeschiedenen Chlorionen erst durch Wanderung, Diffusion von Chlorwasserstoff oder Strömungen der Flüssigkeit ersetzt werden müssen.

Polarisation durch feste Stoffe. Werden durch Elektrolyse feste Stoffe an einer Elektrode abgeschieden, so hüllen sie nach kurzer Zeit diese vollkommen ein und bestimmen von da an den Potentialsprung. Da die Konzentration des festen Stoffes, von wenigen Ausnahmen abgesehen, konstant ist, so nimmt die Polarisation in diesem Fall, im Gegensatz zu der Polarisation durch Gase, bald einen konstanten Wert an, vorausgesetzt, dass die Konzentration der Ionen des Stoffes in der Lösung unveränderlich erhalten wird. Der Potentialsprung an der polarisierten Elektrode ist dann derselbe, als wenn die

Elektrode ganz aus dem auf ihr niedergeschlagenen Stoffe bestände. So genügt nach Overbeck ein Zinküberzug von 0,0000027 mm Dicke auf Platin, um diesem das elektromotorische Verhalten von reinem Zink zu geben. Setzt man die Polarisation der Sauerstoffelektrode gegen die Wasserstoffelektrode gleich rund 1,7 Volt, so müsste nach Tabelle XVIII (S. 192) die Zersetzungsspannung von Zinksulfat rund $1,7 + 0,770 = 2,47$ Volt, die von Kupfersulfat $1,7 - 0,329 = 1,371$ Volt betragen und die Differenz zwischen beiden 1,099 Volt. Jahn fand bei 20° für Zinksulfat 2,55, für Kupfersulfat 1,49 Volt; die Differenz ist 1,06 Volt.

Der Bleiakkumulator. Wegen seiner gewerblichen Bedeutung das interessanteste Beispiel einer Polarisation durch feste Stoffe bildet der Bleiakkumulator, dessen Prinzip 1859 von Planté gefunden wurde. Leitet man einen Strom mittels Bleielektroden durch verdünnte Schwefelsäure, so überzieht sich die Anode mit einer braunen Schicht von Bleisuperoxyd, während an der Kathode Wasserstoff entweicht. Entfernt man jetzt die Stromquelle und verbindet die Elektroden untereinander, so erhält man einen längere Zeit anhaltenden Strom, der das Superoxyd der ursprünglichen Anode und eine äquivalente Menge Blei der ursprünglichen Kathode in Bleisulfat verwandelt. Der chemische Prozess verläuft nach der Gleichung

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Wenn nun wieder Strom in der anfänglichen Richtung eingeleitet wird, so verläuft der chemische Prozess im entgegengesetzten Sinne nach der Gleichung

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Der erste Vorgang wird als Entladung, der zweite als Ladung des Akkumulators bezeichnet. Wie die Gleichungen zeigen, wird an beiden Elektroden beim Laden Schwefelsäure frei, beim Entladen verbraucht. Die Spannung steigt beim Laden langsam bis 2,7 Volt; beim Entladen beträgt sie kurze Zeit 2,2 und bleibt dann lange Zeit bei etwa 2 Volt stehen. Das

Ende der Ladung wird durch die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff angezeigt.

Wie Dolezalek theoretisch und Streintz experimentell gefunden hat, steigt die elektromotorische Kraft mit der Konzentration der Säure; denn zwei gegeneinander geschaltete Akkumulatoren sind nur bei gleicher Säurekonzentration im Gleichgewicht, und wenn sie Säure verschiedener Konzentration enthalten, so muss der Strom so verlaufen, dass in der Zelle mit konzentrierterer Säure diese verdünnt, also diese Zelle entladen wird, indem sie die andere lädt.

Der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft des Bleiakkumulators ist für die meisten Schwefelsäurekonzentrationen positiv, aber so klein, dass er vernachlässigt werden kann. Man kann daher erwarten, dass die elektromotorische Kraft zur Wärmetönung des chemischen Prozesses in dem einfachen Verhältnis stehen werde, welchen die Thomsonsche Regel (Gleichung (24) S. 107) angibt. Nun ist nach J. Thomsen $Q = 87000$ cal., ν ist für Blei gleich 2, also

$$x = \frac{87000}{2 \cdot 23073} = 1{,}885 \text{ Volt.}$$

Dass die elektromotorische Kraft in Wirklichkeit etwa 0,1 Volt höher liegt, kann seinen Grund darin haben, dass die Angaben von Thomsen sich auf eine schwächere Schwefelsäure beziehen als die ist, die in den Akkumulatoren benutzt zu werden pflegt. Nach Streintz entspricht einer elektromotorischen Kraft von 1,885 Volt ein spezifisches Gewicht der Säure von 1,038, während sich im Gebrauch die Konzentration einer Säure vom spezifischen Gewicht 1,17 am besten bewährt hat.

Der chemische Prozess an der Anode. Nach dem ganzen elektrischen Verhalten des Akkumulators sind Ladung und Entladung umkehrbare Vorgänge, da die Unterschiede der elektomotorischen Kräfte beim Laden und Entladen durch die nebenhergehenden Konzentrationsänderungen der Säure genügend erklärt sind. Sehr schwierig ist es jedoch, den chemischen Prozess am positiven Pol umkehrbar zu formulieren,

und über diesen Punkt ist bisher eine Einigkeit unter den Forschern nicht zu erzielen gewesen.[1]) In der ersten Zeit nach der Entdeckung Plantés nahm man einfach an, dass bei der Entladung das Blei der negativen Platte zu Bleioxyd oxydiert, das Bleisuperoxyd aber zu Bleioyd reduziert werde; die Umwandlung in Sulfat sollte ein rein sekundärer Prozess sein. Liebenow stellte 1895 die Theorie auf, dass die Bleisuperoxydelektrode die Tendenz besitze, Anionen PbO_2'' in die Lösung zu senden, die mit den eingewanderten Wasserstoffionen Wasser und Bleioxyd bildeten nach der Gleichung

$$PbO_2'' + 2H^{\cdot} = H_2O + PbO.$$

Die Sulfatbildung würde auch hier sekundär sein. Nach Elbs entstehen bei der Ladung am positiven Pol zunächst vierwertige Bleiionen, indem ein $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion noch zwei positive Elektronen aufnimmt:

$$\begin{array}{c|c|cc|c|c|}
\ddot{P}b\,S\overset{''}{O}_4 & H_2SO_4 & \ddot{P}b\,S\overset{''}{O}_4 \;=\; Pb & S\overset{''}{O}_4 & H_2SO_4 & \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Pb}\;S\overset{''}{O}_4 \\
 & & \ddot{H}_2\,S\overset{''}{O}_4 & \ddot{H}_2 & & S\overset{''}{O}_4 \\
- & & + \qquad - & & & +
\end{array}$$

Indem Wasserstoffionen vom positiven nach dem negativen Pol wandern, entsteht zunächst Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$, das dann mit Wasser sekundär nach der Gleichung

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$

zerfällt.

Le Blanc nimmt ebenfalls vierwertige Bleionen an, die aber durch Auflösung von Bleisuperoxyd in Form des Hydrates $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}(OH')_4$ entstehen. Daneben sind beim Beginn der Ladung zweiwertige Bleiionen vorhanden, die durch Zuführung positiver Elektronen in vierwertige übergehen und mit Hydroxylionen des Wassers als Bleisuperoxydhydat ausfallen, während die Wasserstoffionen auswandern oder mit den einwandernden oder vom Blei zurückgelassenen SO_4-Ionen Schwefelsäure re-

---

1) Vgl. die Diskussion auf der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft Göttingen 1899.

präsentieren. Beim Entladen geben die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen je zwei positive Ladungen ab und fallen mit SO_4-Ionen als Bleisulfat aus, während Wasserstoffionen einwandern und mit den freigewordenen Hydroxylionen Wasser bilden. Wenn der Einfachheit halber nur Wasserstoffionenwanderung angenommen wird, ergibt sich für die Ladung:

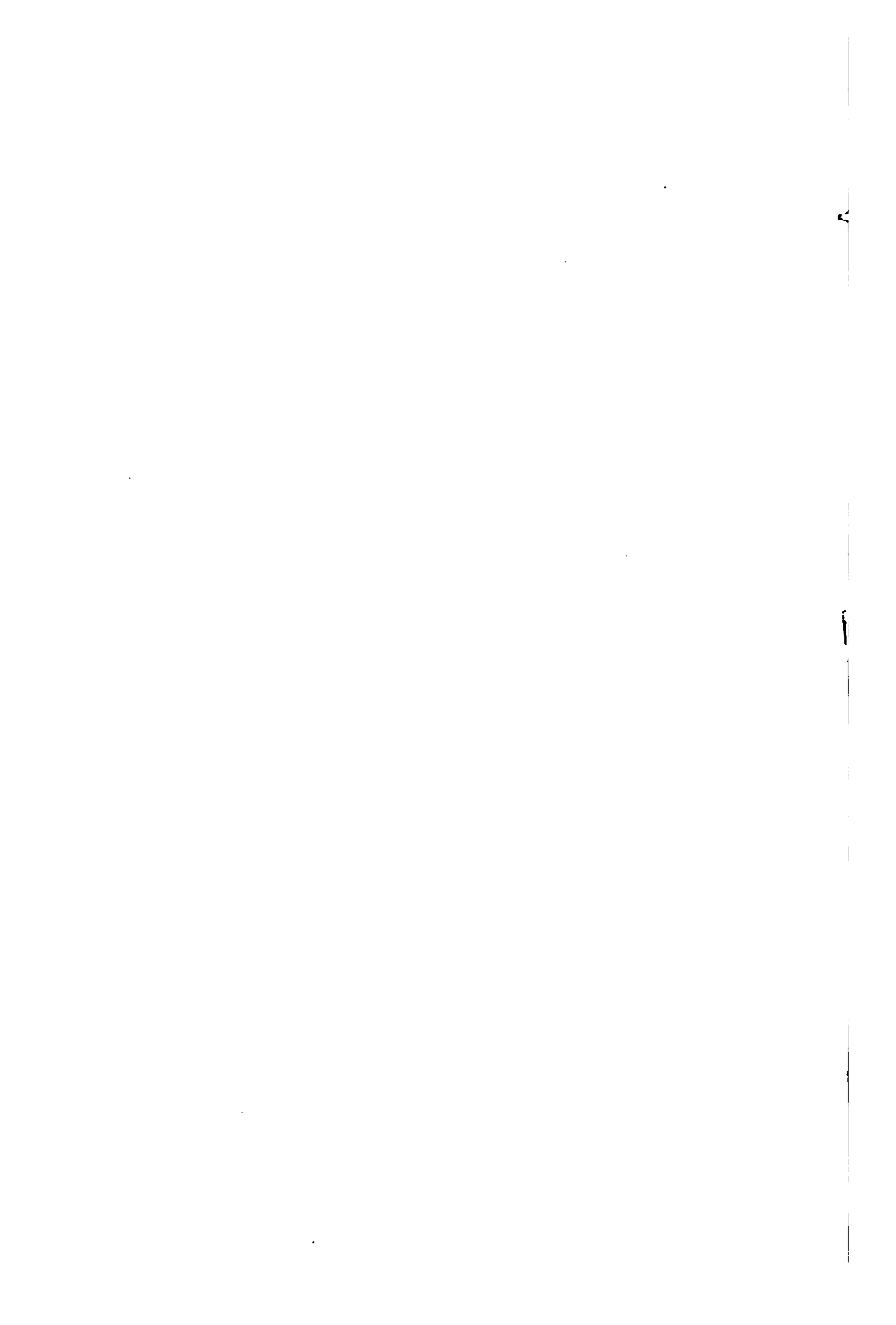
$$\begin{bmatrix} Pb^{\cdot\cdot}SO_4'' \\ H^{\cdot}OH' \\ H^{\cdot}OH' \\ H^{\cdot}OH' \\ H^{\cdot}OH' \end{bmatrix} + {}^{\cdot\cdot} - 2H^{\cdot} = \begin{bmatrix} Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \\ OH' \\ OH' \\ OH' \\ OH' \end{bmatrix} + H_2^{\cdot\cdot}SO_4'';$$

für Entladung:

$$\begin{bmatrix} Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} & H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' \\ OH' & \\ OH' & \\ OH' & \\ OH' & \end{bmatrix} - {}^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = \begin{matrix} Pb^{\cdot\cdot}SO_4'' \\ H^{\cdot}OH' \\ H^{\cdot}OH' \\ H^{\cdot}OH' \\ H^{\cdot}OH' \end{matrix}$$

Dritter Abschnitt.

Spezielle und angewandte Elektrochemie.



Fünfzehntes Kapitel.

Elektrothermische Prozesse.

Umwandlung von elektrischer in Wärmeenergie. Die chemischen Vorgänge, die unter der Einwirkung elektrisch erzeugter Wärme von ungewöhnlich hoher Temperatur verlaufen, fasst man unter dem Namen der elektrothermischen Prozesse zusammen. In der Einleitung ist schon hervorgehoben worden, dass solche Vorgänge als eigentlich elektrochemische nicht anzusehen sind, weshalb auch keine der in den ersten beiden Abschnitten erörterten Gesetzmässigkeiten hier Anwendung findet. Insbesondere gilt für elektrothermische chemische Prozesse weder das Gesetz von Faraday, das die Grösse des chemischen Umsatzes zu der Stromstärke in Beziehung setzt, noch die Thomsonsche Regel oder die Gleichung von Helmholtz, welche die aufzuwendende elektromotorische Kraft von der Wärmetönung der chemischen Reaktion abhängig machen. Das Mehr an Verständnis, das die elektrothermischen Prozesse gegenüber den in der allgemeinen Chemie behandelten Vorgängen erfordern, muss allein aus der Kenntnis der Gesetze fliessen, denen die Verwandlung von elektrischer Energie in Wärme unterliegt.

Die praktische Einheit der elektrischen Energie ist die Voltamperesekunde oder das Voltcoulomb. Die Einheiten Volt und Ampere sind willkürlich so gewählt, dass das Produkt Voltamperesekunde gleich dem 10^7-fachen der C.G.S.-Einheit der Energie wird. Diese C.G.S.-Einheit ist das Erg oder die Arbeit, die geleistet wird, wenn die Kraft einer Dyne über die Strecke von 1 cm überwunden wird. Die Dyne ist 980,6 mal

kleiner als die Kraft, mit der die Gramm-Masse, z. B. 1 cm^3 Wasser von 4° Celsius, unter 45° Breite und im Meeresniveau von der Erde angezogen wird, also 980,6 mal kleiner als das Gramm-Gewicht. Infolge dieser Beziehungen ist endlich die Voltamperesekunde oder das Voltcoulomb gleich $\frac{10^7}{980,6} = 10200$ Centimetergramm(gewicht) oder gleich 0,102 Meterkilogramm, wo unter Kilogramm das Gewicht eines Kilogramms unter 45° Breite und im Meeresniveau zu verstehen ist.

Die Einheit der Wärmemenge oder Kalorie ist die Wärmemenge, welche die Masseneinheit Wasser von 14,5 auf 15,5° C. erwärmt. Je nachdem, ob als Masseneinheit das Gramm oder das Kilogramm gewählt wird, erhält man die Gramm- oder die Kilogramm-Kalorie. Nun ist nach den bisherigen Kenntnissen 1 $g\text{-}Kal._{15}$ = 0,427 mkg, also ein Voltcoulomb $= \frac{0,102}{0,427} =$ 0,239 $g\text{-}Kal._{15}$.

Während die überhaupt geleistete Arbeit durch das Produkt aus der Anzahl der Volt, Ampere und Sekunden gemessen wird, misst das Produkt aus der Anzahl der Volt und Ampere die in einer Sekunde geleistete Arbeit oder das, was eben als „Leistung“ bezeichnet wird. Für die Einheit der Leistung, das Voltampere = 0,102 mkg pro Sekunde, wird in der Regel die Bezeichnung Watt gebraucht, und in der Technik ist es üblich, auch die Energieeinheit als Wattsekunde statt als Voltamperesekunde oder Voltcoulomb zu bezeichnen. Für Leistungen, die nach Tausenden von Watt zählen, benutzt man das Kilowatt = 1000 Watt = 102 mkg pro Sekunde, und für entsprechend grosse Energiemengen die Kilowattstunde = 1000·3600 Wattsekunden = 367200 mkg = 860 kg-Kal. als Einheit.

Neben dem auf dem C.G.S.-System beruhenden Kilowatt ist noch eine andere Leistungseinheit, die Pferdekraft (H. P. = horse power) in Gebrauch, die willkürlich auf 75 mkg pro Sekunde normiert ist; die entsprechende Energieeinheit ist die Pferdekraftstunde = 3600·75 = 270000 mkg. Aus diesen Bezieh-

ungen ergibt sich leicht, dass die Pferdekraft gleich $\frac{75}{0{,}102}$ = 735 Watt, die Pferdekraftstunde gleich 0,735 Kilowattstunden = 632 kg-Kal. zu setzen ist.

Zur Erzeugung von elektrischer Energie wandelt man die mechanische Energie einer Maschine (Turbine, Dampfmaschine) mit einer andern Maschine (Dynamo) in elektrische um. Hierbei gehen durch Reibung, Stromwärme in der Maschine u. s. w. nahezu 20 % verloren, so dass aus jeder Pferdekraft der treibenden Maschine nur etwa 600 Watt anstelle von 735 Watt erhalten werden. Diesen Sinn hat es, wenn gesagt wird, 735 Maschinen- oder indizierte Pferdekräfte seien gleich 600 elektrischen. In Wahrheit sind natürlich beide, die Maschinen- und die elektrische Pferdekraft, gleich 735 Watt.

Gesetz von Joule. Wenn der elektrische Strom auf seinem Wege keine andere Arbeit als die Überwindung des Leitungswiderstands leistet, so geht seine gesamte Energie in Wärme über. Ist die Stromstärke in einem Leiter J Ampere, die Spannungsdifferenz zwischen seinen Endpunkten E Volt und die Zeit, während welcher der Strom fliesst, T Sekunden, so ist die in dieser Zeit geleistete elektrische Arbeit JET Voltamperesekunden und daraus müssen 0,239 JET g-Kalorieen entstehen. Nun ist nach dem Ohmschen Gesetz, wenn der Widerstand des Leiters W Ohm beträgt, $E = JW$, also die entwickelte Wärme 0,239 $J^2 WT$ g-Kal. Diese Beziehung, dass die in einem Leiter entwickelte Wärme dem Produkt aus Quadrat der Stromstärke, Widerstand des Leiters und Zeit proportional ist, heisst nach ihrem Entdecker das Joulesche Gesetz. Bei seiner Anwendung hat man zu berücksichtigen, dass beim Erwärmen der Widerstand der Leiter in der Regel starken Änderungen unterliegt. Bei den Metallen steigt er, weshalb in Drähten, die nicht durch Kühlung auf konstanter Temperatur erhalten werden, die in gleichen Zeiten entwickelte Wärme stärker als dem Quadrate der Stromstärke proportional steigt. Umgekehrt ist es bei der Kohle und den Leitern

zweiter Klasse, deren Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt.

Das Joulesche Gesetz ist nur eine Konsequenz des Gesetzes von Ohm. Wenn die Stromstärke in einem Leiter vergrössert, z. B. verdoppelt werden soll, so muss auch die Spannungsdifferenz zwischen seinen Endpunkten verdoppelt werden. Das Produkt aus Stromstärke und Spannung, die Leistung, ist dann vervierfacht, und die entwickelte Wärme ist der Leistung proportional, also ebenfalls vervierfacht.

Methoden der elektrischen Heizung. In jedem Teil eines Stromkreises wird Wärme entwickelt, da man den Leitungswiderstand zwar sehr klein, aber niemals gleich Null machen kann. In zwei Teilen desselben (unverzweigten) Stromkreises verhalten sich die entwickelten Wärmemengen, da die Stromstärke überall gleich ist, wie die Widerstände dieser Teile. In der Regel wird man nur die in einem Teile des Stromkreises entwickelte Wärme ausnutzen können; es empfiehlt sich, den Widerstand dieses Teiles (des Heizkörpers) als nutzbaren und den Widerstand des Restes der Leitung als schädlichen zu bezeichnen. Die Aufgabe ist also, das Verhältnis von nutzbarem zu schädlichem Widerstand so gross wie möglich zu machen. Nun ist der Widerstand eines Leiters seinem spezifischen Widerstand und seiner Länge direkt, seinem Querschnitt aber umgekehrt proportional. In erster Linie hat man also für den Heizkörper ein sehr viel schlechter leitendes Material zu wählen als für die übrige Leitung, und wenn das nicht ausreicht, so bleibt noch die Verringerung des Querschnitts oder die Vergrösserung der Länge des Heizkörpers übrig.

Kohle als Leiter. Der einzige Leiter erster Klasse, der Temperaturen über 2000° erträgt, ohne zu schmelzen oder zu verdampfen, ist die Kohle in ihren die Elektrizität leitenden Modifikationen: Graphit, sogenannte Gaskohle (eine schiefergraue, sehr harte Masse, die sich an den Wänden der Gasretorten absetzt), Gaskoks und die künstlich aus Mischungen von Koks, Kohle und Teer durch starkes Glühen hergestellte Masse, die

jetzt fast ausschliesslich zur Herstellung von Elektroden, Bogenlichtkohlen u.s.w. Verwendung findet. Es trifft sich sehr günstig, dass dieser Körper gegenüber den Metallen einen relativ hohen spezifischen Widerstand — Gaskohle leitet bei Weissglut etwa 1500mal schlechter als Kupfer — aufweist.

Die Temperatur eines Körpers, dem beständig Wärme zugeführt wird, müsste ins Unbegrenzte steigen. In dem Maasse, wie die Temperaturdifferenz gegen die Umgebung steigt, steigt aber auch die Abkühlungsgeschwindigkeit, d. h. die Wärmeabgabe in der Zeiteinheit, und schliesslich wird der Punkt erreicht, wo Abkühlung und Wärmezufuhr sich das Gleichgewicht halten und die Temperatur konstant bleibt. Die Höhe dieser Temperatur ist von der Wärmezufuhr in der Zeiteinheit abhängig, hat aber auch für den Kohlenstoff eine obere Grenze, da bei etwa 3000° Kohle zu verdampfen beginnt.

Die Heizung durch elektrisch glühende Kohle hat mehrfach Anwendung in der chemischen Technik gefunden. Auf diesem

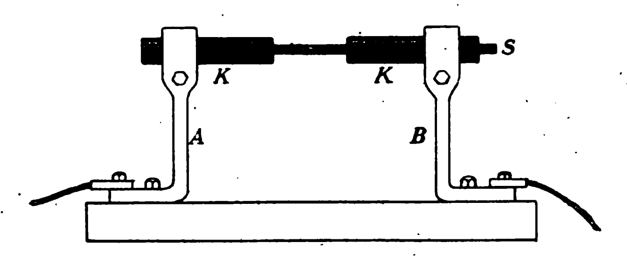


Fig. 54.

Prinzip beruht der elektrische Ofen von Acheson, der zur Darstellung von Karborundum (Siliciumcarbid) und von künstlichem Graphit dient. Das nichtleitende Material wird zu einem länglichen Haufen aufgeschüttet und erhält eine Seele von festgestampftem Kokspulver, das den leitenden Heizkörper bildet. Der Strom wird an den beiden Enden durch massive Kohleblöcke zugeführt. Im Laboratorium kann man das Verfahren durch folgende einfache, im wesentlichen von Borchers an-

gegebene Vorrichtung nachahmen (Fig. 54). Auf ein hölzernes Brett werden zwei starke Kupferklemmen A und B geschraubt, in denen konaxial die beiden zylindrischen Kohlen KK befestigt sind. Diese Kohlen sind sogenannte Dochtkohlen für elektrisches Bogenlicht, von 18 mm Durchmesser, und enthalten einen weichen zentralen Kern, der mit einem stählernen Bohrer von 7 mm Durchmesser leicht herausgebohrt werden kann. In den so geschaffenen Kanal schiebt man einen Kohlenstift S von gleichfalls 7 mm Durchmesser, der nun die Kohlen KK leitend miteinander verbindet. Schliesslich wird ein Stück Asbestpappe so um die Kohlen KK herumgelegt und mit Draht befestigt, dass um den schwächeren Kohlestift herum ein Hohlraum entsteht, der mit dem zu erhitzenden Gemisch angefüllt werden kann. Wenn die Entfernung der Kohlen KK voneinander 65 mm beträgt, so erzeugt eine Spannungsdifferenz von 10 Volt einen Strom von 30 Ampere, und die entwickelte Wärme reicht hin, in weniger als einer Minute ein Gemisch von gebranntem Kalk und Kokspulver teilweise in Calciumcarbid zu verwandeln. Das geschilderte Verfahren hat viele Mängel, die seiner allgemeinen Anwendung im Wege stehen. Die Stromzuführung ist bei fabrikmässigen Dimensionen schwierig; der Widerstand des Ofens lässt sich im Betriebe nicht regulieren und muss im allgemeinen für grosse Leistungen klein sein, was zur Folge hat, dass auch der schädliche Widerstand (der Widerstand der Zuleitungen) abnorm klein zu machen ist, also enorme Mengen Kupfer gebraucht werden. Dies hängt folgendermaassen zusammen: Im stationären Zustande sind, wie bereits bemerkt, Wärmezufuhr und Abkühlung in der Zeiteinheit gleich, und da die Abkühlung des Heizkörpers unter sonst gleichen Umständen seiner Oberfläche proportional ist, so verhalten sich die Leistungen zweier Öfen wie die Oberflächen ihrer Heizkörper oder, wenn prismatische Stäbe von regulärem Querschnitt vorausgesetzt werden, wie die Produkte aus Durchmesser (d) und Länge (l) der Heizkörper:

$$1.\quad L : L_1 = d\,l : d_1\,l_1.$$

Die Widerstände, die den Querschnitten umgekehrt und den Längen proportional sind, verhalten sich dann wie folgt:

$$2.\quad W : W_1 = d_1{}^2 l : d^2 l_1.$$

Nach Gleichung 1 kann man die Leistung sowohl durch Vergrösserung von l wie von d erhöhen. Die Länge findet aber sehr bald aus konstruktiven Gründen eine Grenze, da man Kohlestäbe nicht wie Drähte zu Spulen wickeln kann. Von dieser Grenze an kann $l = l_1 =$ konstant gesetzt werden und man erhält durch Kombination von 1 und 2:

$$3.\quad L : L_1 = \sqrt{W_1} : \sqrt{W}.$$

Aus Gleichung 3 lassen sich noch einige Beziehungen gewinnen, wenn man das Gesetz von Joule darauf anwendet. Nach Joule ist

$$L : L_1 = J^2\, W : J_1{}^2\, W_1;$$

hieraus und aus Gleichung 3 folgt

$$4.\quad J^2 : J_1{}^2 = L^3 : L_1{}^3.$$

Führt man in das Joulesche Gesetz statt der Stromstärke die Spannung ein, indem man $J = \frac{E}{W}$, $J_1 = \frac{E_1}{W_1}$ setzt, so kommt

$$L : L_1 = \frac{E^2}{W} : \frac{E_1{}^2}{W_1}$$

und auf Grund von Gleichung 3

$$5.\quad E : E_1 = \sqrt{L_1} : \sqrt{L}.$$

Die Gleichungen 3, 4 und 5 zeigen, dass eine Vergrösserung der Leistung nur durch eine im quadratischen Verhältnis zur Leistung stehende Verkleinerung des Widerstands erzielt werden kann, und dass man dabei zu sehr grossen Stromstärken und zu sehr niedrigen Spannungen gelangt. Wie die Dinge praktisch liegen, kann man sagen, dass Öfen von einigen Kilowatt Spannungen unter 30 Volt und Stromstärken von einigen Hundert Ampere erfordern werden. Dieser Umstand ist ungünstig für Laboratorien, deren Leitungen die in elektrischen Zentralen übliche Spannung von 110 oder 220 Volt führen.

Der Lichtbogenofen. Als höchste in Öfen mit Heizkörpern aus Kohle erreichbare Temperatur war die Verdampfungs-

temperatur des Kohlenstoffs angegeben worden. Hierunter ist natürlich nicht der Siedepunkt zu verstehen, sondern eine wesentlich tiefere Temperatur, bei welcher der Dampfdruck bereits gross genug ist, merkliche Mengen Kohle in Gas zu verwandeln und so eine vorzeitige Zerstörung des Heizkörpers einzuleiten. Je höher die Temperatur gesteigert wird, desto früher tritt diese Zerstörung, das „Durchbrennen“, ein, das Arbeiten mit einer dem Siedepunkt nahekommenden Temperatur hat daher eine sehr kurze Lebensdauer des Glühkörpers im Gefolge, ein Übelstand, der sich auch in der Beleuchtungstechnik geltend gemacht und zu dem Versuch geführt hat, den Kohlefaden der Glühlampe durch einen Leiter aus hitzebeständigerem Stoff zu ersetzen (Nernst- und Osmiumlampe). Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Verwendung von festen Elektrolyten, wie in der Nernstlampe, auch in grösserem Maassstabe gelingen wird; einstweilen ist eine andere Erhitzungsart, die gleichfalls der Beleuchtungstechnik entlehnt wurde, mit ausserordentlichem Erfolg in die chemische Technik eingeführt worden, nämlich die Heizung mit dem Lichtbogen.

Die Erscheinung des Lichtbogens tritt auf, wenn zwei mit den Polen einer Stromquelle verbundene Leiter erster oder zweiter Klasse in Berührung gebracht und dann voneinander entfernt werden. Es entsteht eine Atmosphäre von glühenden Gasen, die eine gebogene Strombahn bilden, da parallel gerichtete Ströme einander abstossen. Eine merkwürdige Gesetzmässigkeit ist die, dass eine gewisse minimale Spannung erforderlich ist, um den Lichtbogen aufrecht zu erhalten. Das Minimum hängt von dem Material der Spitzen, vom Gasdruck und von der Natur der Atmosphäre ab und liegt für Kohlespitzen in freier Luft bei etwa 32 Volt. Der spezifische Widerstand der im Lichtbogen glühenden Gase ist ausserordentlich hoch und dürfte den von fester Kohle bei Weissglut noch um das 50fache übertreffen, so dass der Widerstand einer Gassäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt mehr als 1000 Ohm betragen würde; in einer gewöhnlichen Bogenlampe

die mit einer Stromstärke von 8 bis 10 Ampere und einer Spannung von 35 bis 45 Volt brennt, hat der Bogen nur eine Länge von 3 bis 5 mm. Gerade deshalb ermöglicht aber der Lichtbogen eine ungeheure Konzentration der Wärme, kompendiöseste Formen der Öfen und damit rationelle Übertragung der höchsten Temperaturen auf die Beschickung.

Napier unterbreitete 1845 der Londoner Society of arts die Idee zu einem elektrischen Schmelzofen, in welchem Metalle reduziert werden sollten. W. v. Siemens schlug 1879 vor, den Bogen zum Niederschmelzen von Metallen zu verwenden. Der eine Pol der Stromquelle sollte durch den Boden eines feuerfesten Tiegels geführt und mit dem zu schmelzenden Material bedeckt werden; von diesem sollte der Strom auf den aus Kohle bestehenden zweiten Pol, der frei in den Tiegel hineinragte, überspringen. Erst seit dem Jahre 1892, nachdem der Amerikaner Willson den Lichtbogenofen der Fabrikation von Calciumcarbid dienstbar gemacht hatte, datiert seine allgemeine Anwendung in der Industrie und im Laboratorium.

Calciumcarbidfabrikation. Willsons Ofen ist im wesentlichen ein kubischer, aus Kohleplatten gebildeter Raum, der zunächst den einen Pol bildet. Der andere Pol ist ein prismatischer Kohlestab von 20 bis 25 cm Durchmesser, dem der Strom durch biegsame Kabel und kräftige eiserne Klammern zugeführt wird. Wenn es sich um die Darstellung von Calciumcarbid handelt, so besteht die Beschickung aus einem fein gepulverten Gemenge von etwa 60 Teilen gebranntem Kalk und 36 Teilen Koks, das nach der Gleichung

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

reagiert. Sofort nachdem der Bogen hergestellt ist, beginnt die Reaktion und sammelt das Carbid sich am Boden, wo es von nun an den einen Pol bildet. Dadurch werden die Ofenwandungen wirksam vor Oxydation und Verdampfung geschützt, so dass nur die bewegliche Elektrode verbraucht wird. Für Carbidöfen hat sich eine Spannung von 50 Volt am besten

bewährt; da die Stromstärke leicht auf 8000 Ampere gehalten werden kann, so ist die Leistung eines solchen Ofens bis zu 400 Kilowatt gleich 544 Pferdekräften. Der Energieverbrauch beträgt 4 bis 5 Kilowattstunden für das Kilogramm Carbid.

Die Nachahmung des Carbidprozesses mit den Mitteln des Laboratoriums ist leicht, wenn Spannungen von mindestens

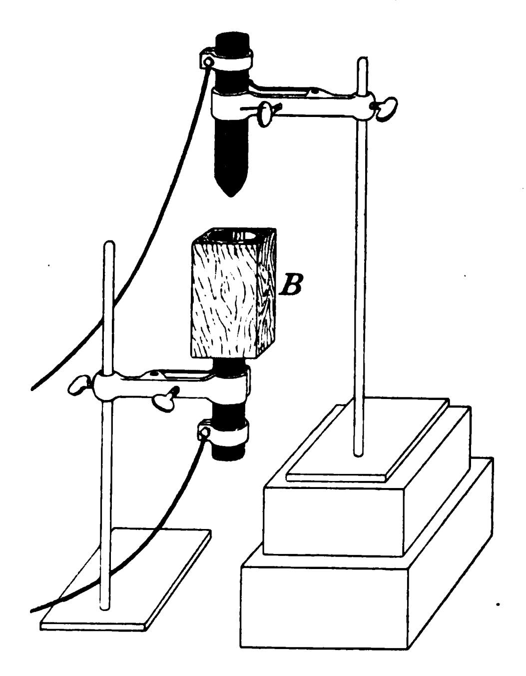


Fig. 55.

40 Volt und Stromstärken von wenigstens 30 Ampere zur Verfügung stehen. Eine primitive Vorrichtung, die sich für Demonstrationszwecke eignet, ist folgende (Fig. 55): An zwei Stativen wird je eine mit Zuleitung versehene Bogenlichtkohle von 18 mm Durchmesser in senkrechter Stellung festgeklemmt. Auf die untere Kohle schiebt man eine zylindrisch ausgebohrte Holzbüchse *B*, die in ihrem unteren Teil 18, im oberen 30 mm lichte Weite besitzt. Die obere Spitze der Kohle be-

findet sich etwa 20 mm unterhalb der Öffnung der Büchse. Vor Beginn des Versuchs werden die Kohlenspitzen fast zur Berührung gebracht und dann der noch freie Hohlraum in der Büchse mit dem Kalk-Koksgemisch gefüllt. Dann wird der Strom durch kurzes Niederdrücken der oberen Kohle geschlossen. In wenigen Sekunden und ehe die Holzbüchse Zeit hat zu verbrennen, haben sich einige Gramm Calciumcarbid gebildet, die um die Kohlenspitzen herum angeschmolzen sind.

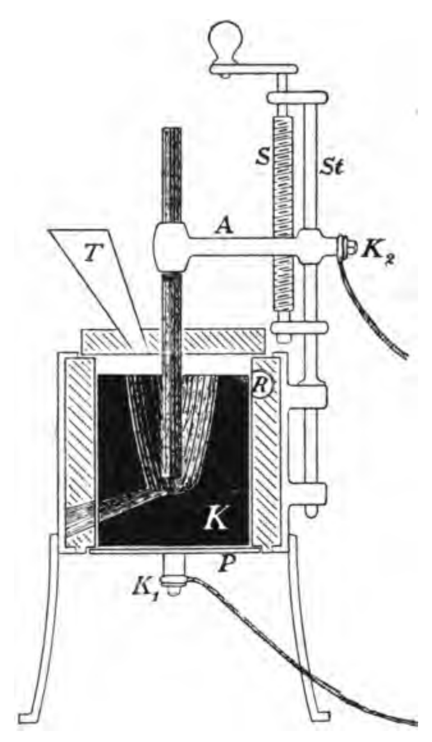


Fig. 56.

Als Muster eines Versuchsofens für kontinuierlichen Betrieb kann der von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt konstruierte Schmelzofen (Fig. 56) dienen. Ein kubischer Kohleblock K ist als Tiegel ausgebildet und wird durch eine eiserne Grundplatte P und die Klemme K_1 mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Die bewegliche Elektrode, ein zylindrischer Stab von 22 mm Durchmesser, erhält den Strom durch den eisernen Arm A und die Klemme K_2 zugeführt. Dieser Arm wird einerseits durch die Stange St, andererseits durch die Schraubenspindel S geführt, durch deren Drehung er gehoben und gesenkt werden kann. Am Boden des Tiegels befindet sich ein Abstichloch; frisches Material kann durch den mit Ventilklappe versehenen Trichter T nach-

geschüttet werden und Gase können durch das Rohr *R* entweichen. Der Ofen erlaubt eine Stromstärke bis zu 300 Ampere, bei 50 Volt Spannung also eine Leistung von 15 Kilowatt zu erreichen.

Ofen von Moissan. Für wissenschaftliche Untersuchungen verdient eine Anordnung den Vorzug, bei der die reagierenden Stoffe mit dem Lichtbogen und den Elektroden nicht in Berührung kommen. Von diesem Gesichtspunkte konstruierte Moissan, der unabhängig von Willson und fast zur selben Zeit wie dieser die Darstellung von Calciumcarbid mit Hilfe des Lichtbogens auffand, seinen Versuchsofen (Fig. 57). Es ist ein länglicher parallelepipedischer Raum, der aus Platten von Magnesit gebildet wird. Durch Bohrungen in zwei gegenüberliegenden Wänden werden die Elektroden eingeführt; die Beschickung befindet sich auf der Sohle des Ofens und wird nur durch Strahlung erhitzt. Den Magnesit wählte Moissan, weil Magnesia das einzige Metalloxyd ist, das durch Kohle bei der Temperatur des Lichtbogens nicht angegriffen wird.

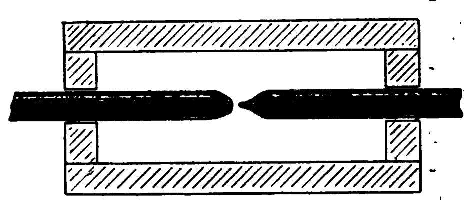


Fig. 57.

Andere elektrothermische Prozesse. Die höchsten Temperaturen, die man in Öfen mit Kohlefeuerung erzielt, liegen bei etwa 1500°. Der Nutzeffekt einer solchen Heizung ist aber aus verschiedenen Gründen äusserst gering. Zunächst verliert man die Wärme, die von den sehr heissen Verbrennungsgasen in den Kamin entführt wird. Zur vollkommenen Verbrennung mittels Luft bedarf Kohle eines Sauerstoffüberschusses von wenigstens 80 Prozent; die Verbrennung entspricht also stöchiometrisch etwa folgender Formel:

$$C + (1{,}8\,O_2 + 7{,}2\,N_2) = CO_2 + 0{,}8\,O_2 + 7{,}2\,N_2.$$

Hiernach entstehen aus 1 g Kohle 22,6 g gasförmige Verbrennungsprodukte, die bei einer durchschnittlichen spezifischen Wärme von 0,2 und einer Temperatur von 1000° $22{,}6 \times 0{,}2 \times 1000 = 4520$ Kal. mit sich führen. Die Verbrennungswärme von guter Steinkohle beträgt 7500 Kal., so dass unter den angenommenen Bedingungen schon 60 Prozent der Energie der Kohle verloren wären. Weitere Quellen von Verlusten sind: Die Wärmeausstrahlung der Öfen, die wegen der zu bewältigenden Gasmengen ein sehr viel grösseres Volum als die zu erhitzenden Gefässe, also grosse Abkühlungsflächen haben müssen; ferner die Notwendigkeit, die glühenden Schlacken zu entfernen, das Öffnen der Feuertüren bei der Zuführung des Brennmaterials u. s. f. Bei der elektrischen Heizung wird die Wärme ohne Verlust direkt in das Innere der Reaktionsgefässe geführt, die nun leicht gegen Wärmestrahlung zu isolieren sind, und es gibt weder Verbrennungsgase noch -Rückstände, die an der Erhitzung teilnehmen. Bei rationeller Erzeugung der Energie muss daher die elektrische Heizung, sobald es sich um hohe Temperaturen handelt, der Heizung mit Kohlen überlegen sein, und es ist bemerkenswert, dass es unter Umständen vorteilhafter sein kann, Kohlen unter dem Dampfkessel zu verbrennen, mit dem Dampf Dampfmaschinen, mit diesen Dynamos zu treiben und den erzeugten Strom in Wärme zu verwandeln, als mit Kohlen direkt zu heizen, trotzdem auf jenem Umwege fast 93 Prozent der Energie der Kohle verloren gehen. Es kommt hinzu, dass zur direkten Erzeugung hoher Temperaturen die besten Kohlen von 7000 bis 8000 Kal. Verbrennungswärme erforderlich sind, während zum Heizen von Dampfkesseln minderwertige Kohlen mit Verbrennungswärmen bis herunter zu 2500 Kal. ausreichen. So wird es verständlich, dass gewisse, hohe Temperaturen erfordernde chemische Prozesse, wie die Fabrikation des Phosphors, jetzt in elektrothermische umgewandelt sind; ja man denkt bereits daran, allerdings unter Ausnützung billiger Wasserkräfte, selbst Eisenerze in elektrischen Hochöfen zu verhütten.

Sechzehntes Kapitel.

Technische Elektrolyse.

Von den chemischen Wirkungen des Stromes ist die Fällung von Metall an der Kathode zuerst technischen Zwecken nutzbar gemacht worden, wobei offenbar das Daniellelement als Muster gedient hat. Bereits 1836, also im Jahre der Erfindung dieses Apparates, dachte Becquerel an die elektrolytische Gewinnung von Kupfer, und 1839 erfand Jacobi das als Galvanoplastik bekannte Verfahren, metallische Gegenstände in einem Metall abzubilden, das durch den Strom auf ihnen niedergeschlagen wird. Aus der Galvanoplastik entwickelte sich einerseits die Galvanostegie, die Herstellung von dünnen metallischen Überzügen auf Metallen oder künstlich mit leitender Oberfläche versehenen Nichtleitern, andererseits die elektrolytische Raffination des Kupfers, die auf allen grösseren Werken die früher übliche Reindarstellung des Kupfers verdrängt hat.

Galvanostegie. Die Aufgabe in der Galvanostegie ist, Metallüberzüge von bestimmten physikalischen Eigenschaften wie Dichte, guter Adhäsion an das Grundmetall usw. zu erzeugen. Dies wird durch Innehaltung gewisser meist empirischer Regeln in betreff der Stromdichte sowie der Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösungen (der sogenannten „Bäder"), erreicht. Wissenschaftlich interessant ist allenfalls, dass die Form, in der ein Metall ausfällt, in erster Linie davon abhängt, ob es als selbständiges Ion oder als Teil eines komplexen Ions vorhanden ist. So fallen Silber aus Silbernitrat, Kupfer aus Kupfersulfat kristallinisch, während diese Metalle aus den komplexen Verbindungen $K \cdot Ag(CN)_2'$ und $K \cdot Cu(CN)_2'$ als dichte und glatte Überzüge erhalten werden. Daher rührt die ausgedehnte Anwendung cyankalischer Lösungen in der Galvanotechnik. Die Anwendung von Lösungen komplexer Salze ist besonders dann notwendig, wenn ein

edleres auf ein unedleres Metall, z. B. Kupfer auf Eisen niedergeschlagen werden soll. In Kupfersulfatlösung überzieht sich Eisen sofort mit Kupfer, das aber nicht fest haftet, da das Eisen unter der Kupferschicht gelöst wird, während eine Kalium-Kupfercyanürlösung Eisen nicht angreift. Es seien einige Vorschriften für galvanostegische Arbeiten angeführt, die im Laboratorium von Nutzen sein können.

Vergoldung. Der Elektrolyt ist zusammenzusetzen aus 1 l Wasser, 10 g Chlorgold und 50 g Cyankalium. Die Anode macht man aus Platin oder aus Feingold, die Stromdichte an der Kathode soll etwa 0,2 Ampere/dm^2 betragen.

Versilberung. Elektrolyt: 1 l Wasser, 17 g Silbernitrat, 26 g Cyankalium. Anode von reinem Silber, Stromdichte 0,3 bis 0,6 A.

Verkupferung. Elektrolyt: Kupferacetat 20 g, kristal. Natriumcarbonat 20 g, krist. Natriumsulfit 20 g, Cyankalium 20 g, Wasser 1 l. Die Substanzen sind jede in einem Teil des Wassers zu lösen und in der angegebenen Reihenfolge zusammenzubringen. Stromdichte 0,4 A. Anode aus Kupfer.

Vernicklung. Elektrolyt: 50 g Nickelammoniumsulfat in 1 l Wasser und 25 g Borsäure. Stromdichte 0,3 bis 0,6 A. Anode aus Nickel.

Verstählung. 26 g krist. Ferrosulfat, 12 g Chlorammonium, 1 l Wasser. Anoden aus Eisen. Stromdichte 0,02 A. Der Niederschlag scheint eine Legierung von Wasserstoff und Eisen zu sein und besitzt die Härte des Stahls, weshalb das Verfahren zum Härten von Kupferdruckplatten benutzt wird.

Platinierung. Einen blanken Überzug erhält man aus einem heiss anzuwendenden Elektrolyten, der hergestellt wird, indem man eine Lösung von 500 g krist. Natriumcarbonat und 250 g Zitronensäure in 1 l Wasser mit Ammoniumplatinchlorid kocht. Das letztere ist aus einer Lösung von 37 g Platinchlorid durch einen Überschuss von Chlorammonium niederzuschlagen. Schwammiges Platin (Platinschwarz) wird nach Lummer und Kurlbaum am besten aus einer Lösung von 1 Teil Platinchlorid

und 0,008 Teilen Bleiacetat in 30 Teilen Wasser niedergeschlagen. Bei einer Stromdichte von 3 Ampere pro dm^2 ist die Platinierung in 5 bis 10 Minuten beendet. Anoden aus Platin.

Elektrometallurgie des Kupfers. Ein so einfacher Vorgang die Abscheidung von Metallen durch den Strom auch ist, so stellen sich der Anwendung der Elektrolyse in der Metallurgie der Schwermetalle doch beträchtliche Schwierigkeiten entgegen, da der Abscheidung eines Metalls immer die Herstellung eines seiner Salze vorhergehen muss, ein Prozess, der in der Regel für sich allein teurer als die Verhüttung auf trockenem Wege zu stehen kommt. Zweifellosen Erfolg hat bisher nur die elektrolytische Raffination des Kupfers und des Silbers gehabt. Zur Reinigung des Rohkupfers giesst man es in Form von Platten und hängt diese als Anoden in schwach saure Kupfersulfatlösung, während Bleche aus reinem Kupfer die Kathoden bilden. Die Spannungsdifferenz an den Elektroden, die sogenannte Badspannung, ist gering, da sie nur von dem Widerstand des Elektrolyten und der sich ausbildenden Konzentrationskette (S. 208) herrührt; sie beträgt in der Praxis $^1/_4$ bis $^1/_2$ Volt. Da eine Amperestunde 1,186 g Kupfer aus Cuprilösungen fällt, so erfordert 1 kg Kupfer nicht mehr als etwa 0,4 Kilowattstunden, zu deren Erzeugung mittels Dampfmaschinen etwa 650 g Kohle zu verbrennen sind. Ein Teil der Verunreinigungen des Rohkupfers, nämlich Eisen, Nickel und Kobalt geht in Lösung, während Gold, Silber und Blei, das letztere als Superoxyd oder Sulfat, niederfallen und den sogenannten Anodenschlamm bilden. Von Zeit zu Zeit, wenn die gelösten fremden Metalle sich stark angereichert haben, muss der Elektrolyt erneuert und das noch vorhandene Kupfer durch Eisen gefällt werden.

Verschiedentlich ist versucht worden, die Elektrolyse schon in einem früheren Stadium der Verarbeitung der Kupfererze in Tätigkeit treten zu lassen. Siemens und Halske laugen die gerösteten sulfidischen Erze, die hauptsächlich Schwefelkupfer und Kupferoxyde enthalten, mit einer Ferrisulfatlösung aus. Die entstandene Lösung von Ferrosulfat und Kupfersulfat kommt

in den Kathodenraum einer durch ein Diaphragma geteilten Zelle, wo sie von Kupfer befreit wird. Die Ferrosulfatlösungen werden im Anodenraum wieder zu Ferrisulfat oxydiert. Höpfner laugt mit einer Cuprichloridlösung aus, wodurch er Cuprochloridlösung erhält, die im Kathodenraum von Kupfer befreit, im Anodenraum aber wieder zu Cuprichlorid oxydiert wird. Marchese hat ohne grossen Erfolg ein Verfahren versuchsweise eingeführt, wonach das als Kupferstein bekannte Zwischenprodukt, das im wesentlichen aus Kupfersulfür Cu_2S besteht, in Platten gegossen direkt das Material der Anoden bildet. Soviel man weiss, sind alle diese Verfahren aus dem Versuchsstadium niemals herausgekommen.

Silberscheidung. Auf demselben Prinzip wie die Kupferraffination beruht die Scheidung des Silbers von Gold und Kupfer nach Möbius. Als Elektrolyt dient in diesem Fall eine Lösung von Silbernitrat. Da das Silber nicht wie das Kupfer zu massiven Stücken zusammenwächst, sondern in langen losen Nadeln anschiesst, so bedarf es einer ununterbrochen bewegten Vorrichtung, welche die Silberkristalle von der Kathode abstreicht und verhindert, dass das Metall bis zur Anode wächst und die Elektroden kurz schliesst. Die Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt wandte dies Verfahren in grossem Maassstabe an, um aus älteren Silbermünzen, die wegen der Unvollkommenheit der früheren Scheidungsmethoden nicht unerhebliche Mengen Gold enthalten, die beiden Edelmetalle einzeln abzuscheiden.

Goldgewinnung. Nach einem Verfahren von W. v. Siemens wird in den südafrikanischen Goldminen goldarmer Erzsand mit Cyannatriumlösung ausgelaugt und aus den Laugen das Gold auf Bleikathoden niedergeschlagen, von denen es durch Abtreiben des Bleies getrennt wird.

Elektrometallurgie der Leichtmetalle. Von den Leichtmetallen können für technische Zwecke wegen der Häufigkeit ihres Vorkommens Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Aluminium in Betracht kommen. Kalium und Natrium lassen sich noch durch Glühen ihrer leicht darstellbaren

Hydroxyde und Carbonate mit Kohle, aber nur bei den höchsten durch Kohlefeuer erreichbaren Temperaturen und daher unter ungeheurer Verschwendung von Energie darstellen. Von den Erden ist Magnesiumoxyd selbst bei der Temperatur des Kohlelichtbogens gegen Kohlenstoff beständig, Calcium legiert sich mit Kohle zu Calciumcarbid, und nur das Aluminium kann im elektrischen Ofen dargestellt werden. Dieser Weg ist auch von den Gebrüdern Cowles beschritten, aber wieder verlassen worden, da das erhaltene Aluminium durch Kohle bis zur Unbrauchbarkeit verunreinigt war und nur Legierungen mit Kupfer fabriziert werden konnten. Bald erkannten die Techniker, dass die Elektrolyse das einzige rationelle Prinzip in der Elektrometallurgie der Leichtmetalle bilden könne und die Überwindung der entgegenstehenden praktischen Schwierigkeiten gelang ihnen so glänzend, dass bereits eine bedauerliche Überproduktion der Leichtmetalle, deren Verwendbarkeit in der Industrie sich als sehr beschränkt erwiesen hat, eingetreten ist. Zuerst wurde die Aufgabe in Bezug auf das Aluminium durch Héroult gelöst, der Tonerde durch den Lichtbogen zum Schmelzen bringt und die durch die Stromwärme selbst flüssig gehaltene Schmelze der Elektrolyse unterwirft. Die Einzelheiten des Verfahrens, das in Deutschland und der Schweiz von der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen und Rheinfelden ausgeübt wird, entziehen sich der allgemeinen Kenntnis.

Magnesium, das man früher durch Reduktion von Magnesiumnatriumchlorid mit Natrium herstellte, wird jetzt ausschliesslich durch Elektrolyse von natürlichem oder künstlichem Karnallit $KMgCl_3$, $6\,H_2O$ gewonnen. Dieses Salz enthält zweifellos das Magnesium im Anion und diesem Umstande verdankt es seine Beständigkeit beim Entwässern, das dem Schmelzen vorhergehen muss. Den entwässerten Karnallit bringt man in einem eisernen Gefäss, das zugleich als Kathode dient, zum Schmelzen und leitet den Strom durch eine Kohleelektrode ein. Das Magnesium wird möglichst zu grösseren Kugeln vereinigt, die mit eisernen Löffeln abgeschöpft und schliesslich

unter einer Decke von Karnallit zusammengeschmolzen und dann in Formen gegossen werden.

Natrium hat man sich bisher vergeblich bemüht, durch Zersetzung von Kochsalz zu gewinnen. Der hohe Schmelzpunkt dieses Salzes wirkt in doppelter Beziehung hinderlich, indem bei der erforderlichen hohen Temperatur einerseits Natrium mit Chlornatrium unter Bildung von Subchloriden reagiert, also nur bei sehr grossen Stromdichten Metall abgeschieden werden kann, andererseits die Abnutzung der Apparate zu grosse Dimensionen annehmen würde. Man ist daher auf das Verfahren von Davy zurückgekommen, nachdem Castner einen geeigneten Zersetzungsapparat konstruiert hat. Das Wesentliche des Verfahrens von Castner ist, dass die (eiserne) Kathode (Fig. 58) ganz von der Schmelze überdeckt wird. Das Elektrolysiergefäss ist zu diesem Zweck in der Mitte des Bodens mit einem zylindrischen Ansatz versehen, der ausserhalb der Heizung liegt; durch diesen ist von unten die Kathode so eingeführt, dass sie durch festes Ätznatron gegen das Gefäss isoliert ist. Bei dieser Anordnung ist das an die Oberfläche der Schmelze steigende Alkalimetall leicht zugänglich und kann wie das Magnesium abgeschöpft werden. Um zu verhindern, dass es an die Anoden schwimmt, brachte Castner ein Drahtnetz zwischen den Elektroden an. Im Laboratorium lässt sich die Darstellung des Natriums am besten zeigen, wenn man in einem Nickel- oder Platintiegel wasserfreies Ätznatron (das käufliche muss erst durch Erhitzen auf dunkle Rotglut entwässert werden) schmilzt, den Tiegel zur Anode und einen 2 mm starken Eisendraht zur Kathode macht. Die Stromstärke muss 20 bis 30 Ampere sein und die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten werden. Da sich nicht

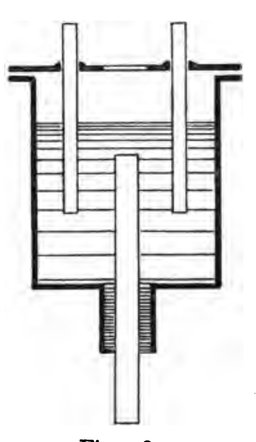


Fig. 58.

vermeiden lässt, dass hin und wieder Natriumkugeln nach der Anode schwimmen, dort in eine Sauerstoffatmosphäre geraten und explodieren, so darf an diesen Versuch nur mit Vorsicht herangegangen werden.

Die Bildungswärme von gelöstem Ätznatron aus Natrium, Sauerstoff und Wasser beträgt auf ein Grammäquivalent bezogen 77600 Kal., wovon 9800 Kal. auf die Auflösung des Hydroxyds in Wasser kommen. Nach der Thomsonschen Regel würde daher die Zersetzungsspannung des Ätznatrons $\frac{67800}{23000}$ $= 2,9$ Volt betragen müssen. Die Spannungen, die bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze tatsächlich angewendet werden müssen, liegen jedoch zwischen 10 und 20 Volt. Dies hat seinen Grund in den hohen Stromdichten, die notwendig sind, um mehr Metall abzuscheiden, als in derselben Zeit durch Verbrennen, Oxydation in der Schmelze u. s. w. verloren geht, sowie darin, dass die Elektroden verhältnismässig weit voneinander entfernt sein müssen, um das abgeschiedene Metall von der Anode getrennt halten zu können.

Kalium ist weit schwerer als Natrium darzustellen, da es sich leichter als dieser oxydiert und Ätzkali auch nicht gut zu entwässern ist. Im Laboratorium kann man das Metall bequem erhalten, wenn man nach Lorenz und W. Clark[1]) die drahtförmige Kathode mit einer nach unten offenen Glocke aus Magnesit umgibt.

Elektrolyse von Lösungen der Halogenalkalien. Die grösste Bedeutung für die chemische Industrie hat die Elektrolyse der wässerigen Lösungen des Chlorkaliums und des Kochsalzes gewonnen. Der Vorgang an der Kathode ist in den ersten beiden Abschnitten dieses Buches zur Genüge besprochen worden. Geht man darauf aus, das an der Kathode entstandene Alkali als solches zu gewinnen, so ist es nötig, die Kathodenlösung vor der Berührung mit der Anode zu schützen. Dies

1) Zeitschr. für Elektrochem. IX. 269 (1903).

kann entweder durch Anbringung eines porösen Diaphragmas oder so geschehen, dass man über die Anode eine unten offene Glocke stülpt und in die hierdurch geschaffene Abteilung fortwährend frische Chloridlösung zufliessen lässt, während die alkalisch gewordene Kathodenflüssigkeit aus der andern Abteilung abläuft. Beim Diaphragmenprozess ist es ganz unmöglich zu verhindern, dass ein Teil der Hydroxylionen, die mit Kalium- oder Natriumionen das Alkali ausmachen, durch Wanderung in den Anodenraum verloren geht, und zwar ein beträchtlicher Teil schon bei geringen Hydroxylkonzentrationen, da die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls etwa 2,5 mal grösser als die des Chlorions ist. Im Anodenraum treffen die Hydroxylionen auf freies Chlor, wobei nach der Gleichung

$$2\,OH' + Cl_2 = H_2O + OCl' + Cl'$$

Anionen der unterchlorigen Säure und Chlorionen entstehen. Diese Unterchlorigsäure-Ionen können zur Entwicklung von Sauerstoff, an Kohleelektroden von Kohlensäure oder zur Bildung von chlorsauren Salzen Anlass geben. Beim Glockenprozess dagegen kann die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung so reguliert werden, dass die Hydroxylionen entweder still stehen oder sich sogar auf die Kathode zu bewegen. Allerdings ist die der Kathode zugeführte Lösung mit Chlor gesättigt und die diesem äquivalente Menge Hydroxyl geht auch hier verloren, aber dieser Verlust ist beträchlich kleiner als derjenige, der beim Diaphragmenprozess durch die Hydroxylwanderung verursacht wird.

Um die absolute Trennung von Alkali und Chlor zu ermöglichen, haben unter anderen Castner und Kellner einen Umweg eingeschlagen. Die Alkalimetalle bilden mit Quecksilber relativ beständige Verbindungen, die sich leicht herstellen lassen, wenn bei der Elektrolyse von Chlorkalium- oder Chlornatriumlösungen Quecksilber zur Kathode gemacht wird. Das entstandene Kalium- oder Natriumamalgam soll entweder in einem besonderen Apparat durch Waschen mit Wasser zerlegt werden oder das Amalgam soll in einer Doppelzelle durch denselben Strom erzeugt und zerlegt werden, indem es in der

einen Zelle als Kathode, in der andern als Anode fungiert, entsprechend folgendem Schema:

Anode | Chlornatriumlösung | Amalgam | Verd. Natronlauge | Kathode
+ — + —

Eine kleine, Ätznatron erzeugende Anlage hatten die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg, denen die Castner-Kellner-Patente gehören, 1901 in Betrieb; es ist aber sehr fraglich, ob das Verfahren jemals im grossen Maassstabe ausgeführt werden wird.

Anodische Prozesse. Chlor. Da jede Elektrolyse mit einem Reduktions- und einem Oxydationsvorgang verbunden ist, so läuft neben jedem der auf S. 251—256 aufgeführten Reduktionsprozesse ein Oxydationsprozess her, der in der Galvanostegie sowie bei der Metallraffination in der Ionisierung des Anodenmetalls besteht, im übrigen aber aus praktischen Gründen meistens nicht nutzbar gemacht werden kann. Eine Ausnahme bildet die Zersetzung der Halogenalkalien in wässeriger Lösung. Bei Absperrung des an der Kathode entstandenen Alkalis oder bei Anwendung einer Quecksilberkathode werden 80 bis 95 Prozent der an der Anode zugeführten positiven Elektrizität zur Entladung von Chlorionen verbraucht. In einer einzigen Operation gewinnt man also Wasserstoff, Alkali und Chlor mit einem Aufwand von etwa drei Kilowattstunden für das Kilogramm Chlor.

Chlorsaure Salze. Wenn bei der Elektrolyse von Halogenalkalien eine beständige Vermischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit statthat, so entstehen dieselben Verbindungen, die beim Einleiten von Chlor in Alkalilösungen erhalten werden, nämlich Hypochlorite und Chlorate. Hypochlorite entstehen bei niedriger Temperatur und geringen Stromdichten an der Anode; da sie an der Kathode wieder reduziert werden können und in stärkerer Lösung freiwillig in Chlorate übergehen, so gelingt es nicht, viel stärkere als zweiprozentige Lösungen herzustellen, die wegen ihrer Zersetzlichkeit sofort an Ort und Stelle verwendet werden müssen (elektrolytische Bleiche). Die Entstehung des Chlorats wird durch hohe Stromdichten, ferner

nach Oettel durch Gegenwart von Alkali (bis zu etwa 2 Prozent), nach Förster auch durch schwaches Ansäuern begünstigt. Über den tatsächlichen Vorgang an der Anode ist viel gestritten worden, ohne dass eine Übereinstimmung der Ansichten erzielt worden wäre. Es handelt sich besonders um die Frage, ob primäre Entwicklung von Chlor anzunehmen sei, das dann auf das von der Kathode kommende Alkali einwirkt, oder ob neben der Entladung von Chlorionen oder sogar ausschliesslich eine Entladung von sauerstoffhaltigen Ionen und Oxydation durch diese stattfinde.

Wie Nernst sehr richtig hervorgehoben hat, lässt sich diese Frage durch das Studium der Zersetzungsspannungskurven nicht entscheiden, da bei den hohen Stromdichten, die praktisch angewendet werden müssen, die Zusammensetzung der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektrode sehr problematisch ist. Man geht aber wohl nicht fehl, wenn man mit Förster annimmt, dass der Vorgang in der Hauptsache in neutraler Lösung sekundär, in stark alkalischer Lösung aber primär verläuft. Die primäre Oxydation kann man sich am einfachsten so vorstellen, dass drei Hydroxylionen durch Zuführung von sechs positiven Ladungen in drei Atome Sauerstoff und drei Wasserstoffionen verwandelt werden:

$$3\,OH' \rightarrow 3\,O + 3\,H^{\cdot}$$

Der Sauerstoff wird von einem Molekül Chlorkalium oder Chlornatrium aufgenommen:

$$3\,O + K^{\cdot}Cl' = K^{\cdot}ClO_3{}'.$$

Wenn nun die drei den verbrauchten Hydroxylionen entsprechenden Metallionen aus- und drei Chlorionen einwandern, so wird der gesamte Anodenprozess durch die Gleichung

$$3\,K^{\cdot}OH' + K^{\cdot}Cl' - 3\,K^{\cdot} + 3\,Cl' = K^{\cdot}ClO_3{}' + 3\,H^{\cdot}Cl'$$

wiedergegeben. Gleichzeitig sind an der Kathode 6 KOH entstanden, die gerade ausreichen, die Säure an der Anode zu neutralisieren und das verbrauchte Alkali zu ersetzen. Bei ununterbrochener Elektrolyse wird sich natürlich ein stationärer Zustand an der Anode ausbilden, und je nach der Stromdichte

und der Geschwindigkeit der Zirkulation des Elektrolyten wird dieser in unmittelbarer Nähe der Elektrode einen ganz bestimmten Grad von Acidität oder Alkalinität besitzen, womit die Abhängigkeit der Chloratausbeute von der Stromdichte jedenfalls in Zusammenhang steht.

Kaliumchlorat wurde früher durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch und doppelten Umsatz des entstandenen Calciumchlorats mit Chlorkalium dargestellt; jetzt wird es ausschliesslich auf elektrolytischem Wege gewonnen, wodurch der Preis auf etwa $^2/_3$ gesunken ist. Die Amperestunde liefert etwa 0,3 g Sauerstoff, also theoretisch 0,75 g Kaliumchlorat. Bei einer Stromausbeute von $66^2/_3$ Prozent und 3 Volt Spannung erfordern also 0,5 g 3 Wattstunden oder das Kilogramm 6 Kilowattstunden. Dieser beträchtliche Energieverbrauch macht es notwendig, den Strom mit den billigsten Wasserkräften zu erzeugen.

Kaliumperchlorat $KClO_4$ entsteht bei der Elektrolyse einer Kaliumchloratlösung, am besten bei hohen Stromdichten und Temperaturen unter 10°. Es wird gleichfalls fabrikmässig hergestellt.

Überschwefel- und Überkohlensäure. Schwefelsäure wird bei niedrigen Temperaturen und hohen Stromdichten an der Anode in Überschwefelsäure $H_2^{\cdot\cdot}S_2O_8''$ verwandelt, indem zwei SO_4''-Ionen unter Aufnahme von zwei positiven Ladungen zu einem S_2O_8''-Ion zusammentreten. Die Ausbeute ist am besten, wenn das spezifische Gewicht der Säure etwa 1,45 beträgt. Sättigt man vorher die Lösung mit Kaliumsulfat, so fällt Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ aus. Ganz analog kann man aus Lösungen von Kaliumcarbonat Kaliumpercarbonat $K_2C_2O_6$ darstellen. Diese Salze kommen seit einiger Zeit in den Handel, ihre Darstellung im grossen Maassstabe dürfte aber an der Kostspieligkeit der Kühlvorrichtungen scheitern.

Siebzehntes Kapitel.

Erzeugung von elektrischer Energie auf chemischem Wege.

Die Erzeugung von elektrischer Energie mittels Dampf- und Dynamomaschine ist, wie schon hervorgehoben wurde, wenig rationell, da durch die Dampfmaschine nicht einmal 10 Prozent der chemischen Energie der Kohle ausgenutzt werden. Dagegen ist z. B. das Daniellelement im Prinzip ein geradezu idealer Apparat zur Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, denn bei seiner Betätigung wird sogar wegen des positiven Temperaturkoeffizienten des Elementes mehr elektrische Energie gewonnen, als aus dem chemischen Prozess frei wird (S. 131). Trotzdem ist die erste Art der Elektrizitätserzeugung der zweiten praktisch bei weitem überlegen, und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen: 1. Der innere Widerstand galvanischer Elemente ist immer verhältnismässig gross. Um nicht den grössten Teil der elektrischen Energie im Innern des Elements in Wärme zu verwandeln, muss man die Dimensionen des Elements sehr gross wählen, wodurch die Anlagekosten unverhältnismässig hoch werden. 2. In allen praktisch in Betracht kommenden Elementen wird Zink verbraucht, zusammen mit den unvermeidlichen Abfällen etwa 2 g pro Amperestunde. Das Daniellelement, dessen elektromotorische Kraft etwa 1,1 Volt beträgt, verbraucht daher für die Kilowattstunde wenigstens 1,8 kg Zink. Eine Dampfanlage erzeugt eine Kilowattstunde mit 1,6 kg Kohle, die 50mal billiger als Zink ist. Die entstehende Zinksulfatlösung ist fast wertlos, und das abgeschiedene Kupfer müsste unter Aufwand von Kosten wieder in Kupfervitriol verwandelt werden. 3. Die Wartung und Instandhaltung der Elemente ist mühsam und kostspielig. Die meisten konstanten Elemente erleiden beim blossen Stehen nachteilige Veränderungen, indem beispielsweise im Daniellelement Kupfervitriol zum Zink diffun-

diert und hier reduziert wird, worauf das Zink durch Lokalströme schnell aufgelöst wird.

Die Elemente spielen daher nur dort eine Rolle, wo schwache Ströme vorübergehend gebraucht werden, wie beim Betrieb von Klingelanlagen und Mikrophonen, oder in der Messtechnik. Für diese Zwecke hat sich der Leclanché-Typus am besten bewährt, besonders seit man durch die Erfindung des sogenannten Trockenelements eine handliche und leicht transportable Form desselben geschaffen hat. In den Trockenelementen ist der Elektrolyt durch indifferente voluminöse Stoffe wie Sägemehl, Asbestwolle, Kieselgur usw. aufgesaugt und zur Vermeidung zerbrechlicher Gefässe die Zinkanode selbst als Gefäss ausgebildet. Dadurch wird natürlich der innere Widerstand noch erhöht und die Zirkulation gehindert, so dass diese Elemente noch weniger als die nassen Leclanchés für grosse und ununterbrochene Leistungen zu gebrauchen sind.

Die Untersuchung eines Elements erstreckt sich im wesentlichen auf die Bestimmung der elektromotorischen Kraft, des inneren Widerstandes und der Polarisation (Schwächung der elektromotorischen Kraft) bei Stromentnahme. Über Bestimmung elektromotorischer Kräfte ist das Nötige bereits im zweiten Abschnitt gesagt worden. Den Widerstand misst man folgendermaassen mit dem eigenen Strom des Elements. Man schliesst es durch ein Amperemeter von bekanntem Widerstand und legt einen regulierbaren bekannten Widerstand in den Stromkreis. Der Elementwiderstand sei X, die Stromstärke i, wenn der übrige Widerstand des Stromkreises R und i_1, wenn der übrige Widerstand R_1 beträgt; dann ist

$$i : i_1 = X + R_1 : X + R,$$

$$X = \frac{i_1 R_1 - i R}{i - i_1},$$

vorausgesetzt, dass die elektromotorische Kraft konstant ist. Ist dies nicht der Fall und beträgt die elektromotorische Kraft

e bei der Stromstärke i, e_1 bei der Stromstärke i_1, so verhält sich

$$i : i_1 = e(X + R_1) : e_1(X + R),$$
$$X = \frac{i_1 R_1 e - i R e_1}{i e_1 - i_1 e}.$$

Die Resultate werden graphisch dargestellt, indem man die Zeit als Abscisse, Spannung, Widerstand und Stromstärke als

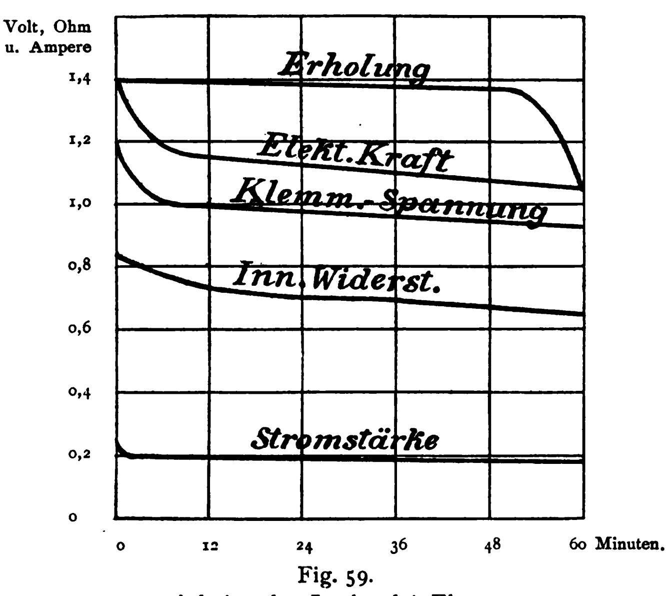


Fig. 59.
Arbeitendes Leclanché-Element.

Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt. Fig. 59 zeigt das Verhalten eines Leclanché-Elements, das durch einen äussern Widerstand von 5 Ohm geschlossen ist. Die elektromotorische Kraft fällt von 1,4 bis fast auf 1,0 Volt, gleichzeitig sinkt aber auch der innere Widerstand von 0,83 auf 0,65 Ohm, so dass die Stromstärke nahezu konstant bei etwa 0,2 Ampere stehen bleibt. Die mit „Erholung“ bezeichnete Kurve, die von rechts nach links zu lesen ist, zeigt, dass das Element seine ursprüngliche elektromotorische Kraft nach dem Öffnen schnell wiedererlangt.

Sekundärelemente. Zum Unterschiede von Elementen, die durch blosses Zusammensetzen von geeigneten Leitern erster und zweiter Klasse hergestellt sind, bezeichnet man solche Kombinationen, die erst durch Einleiten von Strom, also durch Polarisation zu stromliefernden Apparaten werden, als Sekundär- und jene als Primärelemente. Der Name Akkumulator für Sekundärelemente ist gebräuchlicher, aber streng genommen nicht richtig, da in ihnen elektrische Energie als solche nicht aufgespeichert wird. Beim Laden eines Akkumulators wird vielmehr elektrische Energie in chemische umgewandelt, die dann in Form von elektrischer Energie zurückerhalten werden kann.

Das einzige Sekundärelement, das sich praktisch bewährt hat, ist der Bleiakkumulator, dessen Verhalten vom theoretischen Standpunkt aus schon im Kapitel Polarisation besprochen worden ist. Einiges ist noch über seine ökonomischen Eigenschaften zu sagen. Am vollkommensten ist die Reproduktion der beim Laden verbrauchten Elektrizitätsmenge, indem von 100 Amperestunden etwa 90 wiedererhalten werden. Grösser ist der Verlust an Spannung, da die elektromotorische Kraft beim Laden durchschnittlich 2,4, beim Entladen aber nur 1,9 Volt beträgt. Es werden also von $2,4 \times 100$ Wattstunden $1,9 \times 90$ oder rund 70 Prozent wiedergewonnen.

Für viele Zwecke, wie Beleuchtung von Eisenbahnzügen, Treiben von Motorwagen usw. soll ein Akkumulator leicht transportabel sein. In dieser Beziehung wirkt das hohe Äquivalentgewicht des Bleies (103,45) äusserst ungünstig. Eine Amperestunde erfordert theoretisch (s. Tabelle I S. 25) an der Anode 3,858 g Blei, an der Kathode 4,454 g Bleisuperoxyd und 18,24 g 20prozentige Schwefelsäure, zusammen 26,55 g Substanz für 1,9 Wattstunden, wenn die Spannung zu 1,9 Volt angenommen wird. Theoretisch gibt also 1 kg Akkumulatorsubstanz 71,56 Wattstunden. Nun bedürfen aber die Elektroden eines festen Bleigerüstes, das an der Elektrolyse nicht teilnimmt und das je nach der Haltbarkeit, die man den Platten

geben will, das Gewicht der wirksamen Massen bis zehnmal übertrifft. Die leichtesten für Traktionszwecke gebauten Akkumulatoren geben 20 bis 23 Wattstunden pro kg Zelle.

Der innere Widerstand der Bleiakkumulatoren ist, da die Platten nicht viel mehr als 1 cm voneinander entfernt zu sein brauchen und verdünnte Schwefelsäure so ziemlich der beste Leiter zweiter Klasse ist, verhältnismässig gering. Der spezifische Widerstand von 20prozentiger Schwefelsäure beträgt 1,5; zwischen Platten, die 1 cm voneinander entfernt sind, ist also der Widerstand 0,015 Ohm pro dm^2 und bei einer Stromdichte von 10 $Ampere/dm^2$ würde der Spannungsverlust im Innern erst $10 \times 0{,}015 = 0{,}15$ Volt oder noch nicht 8 Prozent der Gesamtspannung betragen. Solche Stromdichten verbieten sich aber aus einem andern Grunde. Der chemische Prozess in den Platten ist mit Dichteänderungen verknüpft, die eine starke Deformation der Platten und ihre schnelle Zerstörung zur Folge haben können, wenn sie nicht mit einer bestimmten mässigen Geschwindigkeit verlaufen. Es empfiehlt sich sowohl beim Laden wie beim Entladen keine grösseren Stromdichten als 2 $Ampere/dm^2$ in Anwendung zu bringen.

Eine eigentümliche Erscheinung ist die, dass ein geladener Akkumulator seine Ladung allmählich von selbst verliert, indem beide Platten wie bei der normalen Entladung in Sulfat übergehen. Dieser Vorgang ist auf Lokalströme zurückzuführen, die auf einer und derselben Platte durch Konzentrationsunterschiede der Säure oder geringe Unterschiede im Plattenmaterial zu stande kommen. Wenn ein Akkumulator längere Zeit ohne Ladung steht, so geht das Sulfat der Platten langsam in eine dichtere Modifikation über, die sich nicht mehr reduzieren oder oxydieren lässt; es ist daher notwendig, die Elemente, auch wenn sie gerade nicht zur Stromlieferung dienen, in Abständen von etwa zwei Wochen bis zur Gasentwicklung zu laden.

Zahlreiche Versuche, leichtere Akkumulatoren herzustellen, sind bisher erfolglos gewesen. Neuerdings hat Edison Sekundärelemente konstruiert, die als Anode fein verteiltes Eisen,

als Kathode Nickelperoxyd und als Elektrolyt 25prozentige Kalilauge enthalten. Die elektromotorische Kraft dieser Zelle bei der Entladung beträgt durchschnittlich 1,2 Volt und die Kapazität soll 30,85 Wattstunden pro kg Zelle sein. Es bleibt abzuwarten, ob diese Angaben sich bestätigen, und ob die Edisonzelle nicht gegenüber dem Bleiakkumulator Nachteile besitzt, die etwaige Vorzüge wieder ausgleichen würden.

Anhang.

Elektrische Endosmose.

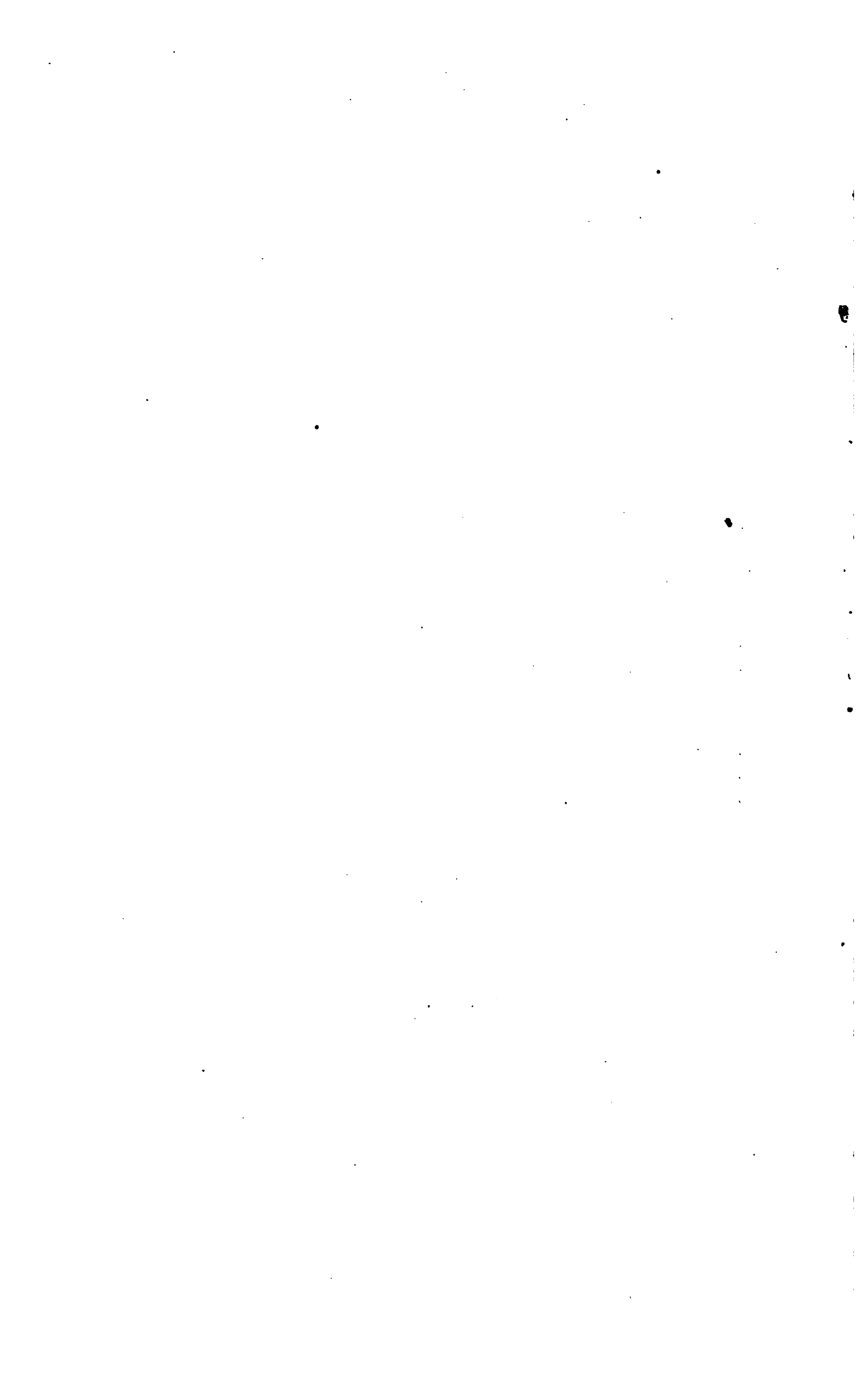
Wenn eine stromdurchflossene wässerige Lösung sich in kapillaren Röhren, z. B. den Poren eines Diaphragmas befindet, so wird sie meistens als Ganzes in der Richtung des positiven Stromes fortbewegt. Diese Erscheinung, die auch den Namen Kataphorese führt und die besonders von Wiedemann studiert worden ist, kann bei technischen Prozessen eine nicht unwichtige Rolle spielen. Zur Erklärung nimmt man an, dass sich die Lösung positiv, die Gefässwand negativ lade, und dass deshalb die Lösung einen Antrieb in der Richtung nach dem negativen Pol erhalte.

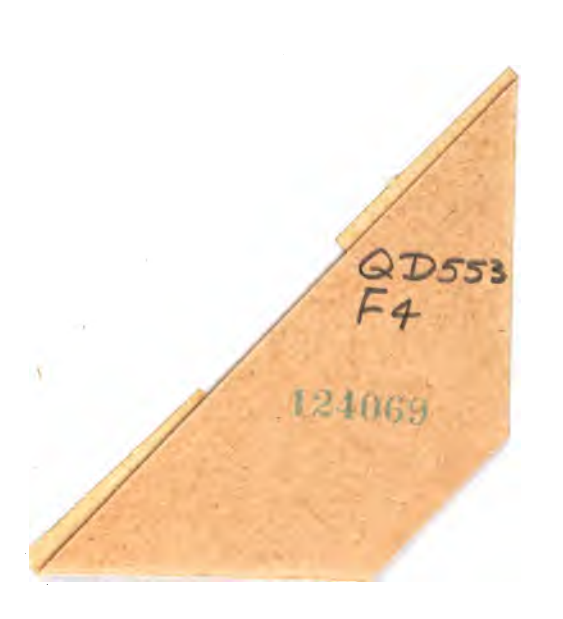
Bemerkung zu S. 147. Haber (Ztschr. f. physik. Chem. 41, 399 [1902]) folgert aus den Versuchen Meyers, dass die Metalle entweder einatomig oder in Form von Molekülen $Hg_m M$ gelöst seien.

Namenregister.

Sachregister.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.




QD553
F4
124069

